

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 960 617 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
01.12.1999 Bulletin 1999/48

(51) Int Cl. 6: A61K 7/13

(21) Numéro de dépôt: 99400978.5

(22) Date de dépôt: 21.04.1999

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 25.05.1998 FR 9806549

(71) Demandeur: L'OREAL
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• Lang, Gérard
95390 Saint Prix (FR)
• Cotteret, Jean
78480 Verneuil/Seine (FR)

(74) Mandataire: Miszputen, Laurent
L'OREAL-DPI
6 rue Bertrand Sincholle
92585 Clichy Cédex (FR)

(54) **Composition de teinture pour fibres kératiniques avec un colorant direct cationique et un polymère substantif**

(57) L'invention concerne une composition de teinture pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique de formule donnée, et qui

est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier.

L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture la mettant en œuvre.

EP 0 960 617 A2

Description

[0001] L'invention concerne une composition de teinture pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique de formule donnée, et au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier.

[0002] L'invention a également pour objets les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

[0003] Dans le domaine capillaire, on peut distinguer deux types de coloration.

[0004] Le premier est la coloration semi-permanente ou temporaire, ou coloration directe, qui fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification de couleur plus ou moins marquée résistant éventuellement à plusieurs shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs; ils peuvent être mis en oeuvre avec ou sans agent oxydant. En présence d'oxydant, le but est d'obtenir une coloration éclaircissante. La coloration éclaircissante est mise en oeuvre en appliquant sur les cheveux le mélange extemporané d'un colorant direct et d'un oxydant et permet notamment d'obtenir, par éclaircissement de la mélanine des cheveux, un effet avantageux tel qu'une couleur unie dans le cas des cheveux gris ou de faire ressortir la couleur dans le cas de cheveux naturellement pigmentés.

Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des colorants dits "d'oxydation" comprenant les précurseurs de coloration d'oxydation et les coupleurs. Les précurseurs de coloration d'oxydation, appelés couramment "bases d'oxydation", sont des composés initialement incolores ou faiblement colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants ajoutés au moment de l'emploi, en conduisant à la formation de composés colorés et colorants. La formation de ces composés colorés et colorants résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration appelés couramment "couleur" et généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation.

Pour varier les nuances obtenues avec lesdits colorants d'oxydation, ou les enrichir de reflets, il arrive qu'on leur ajoute des colorants directs.

[0005] Parmi les colorants directs cationiques disponibles dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques notamment humaines, on connaît déjà les composés dont la structure est développée dans le texte qui va suivre; néanmoins, ces colorants conduisent à des colorations qui présentent des caractéristiques encore insuffisantes, à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (« unisson »), on dit alors que la coloration est trop sélective, et sur le plan de la tenacité, en terme de résistance aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux (lumière, intempéries, shampooings).

[0006] Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles compositions pour la teinture des fibres kératiniques capables de conduire à des colorations moins sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier à au moins un colorant direct cationique connu de l'art antérieur et de formule (I) définie ci-après.

[0007] Cette découverte est à la base de la présente invention.

[0008] La présente invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, renfermant dans un milieu approprié pour la teinture, (I)au moins un colorant direct cationique dont la structure répond à la formule (I) suivante, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre (II)au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier.

[0009] (i) Le colorant direct cationique utilisable selon la présente invention est un composé de formule (I) suivante :

45

$$\mathbf{A}=\mathbf{N}=\mathbf{N}=\mathbf{B} \quad (1)$$

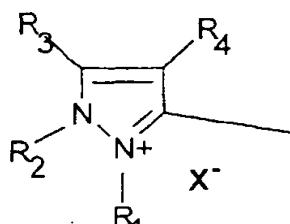
dans laquelle :

Le symbole A représente un regroupement choisi parmi les structures A1 à A3 suivantes :

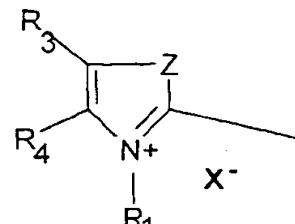
50

55

5

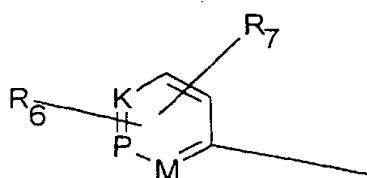


10

A₁A₂

15

20

A₃

25

structures A1 à A3 dans lesquelles,

R₁ désigne un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor;

R₂ désigne un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle;

R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle, ou bien, dans le cas de la structure A1, peuvent former ensemble un cycle benzénique substitué, et dans le cas de la structure A2, peuvent former ensemble un cycle benzénique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou NO₂;

R₃ peut en outre désigner un atome d'hydrogène;

Z désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement -NR₂;

M représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄), ou -NR₅(X⁻);

K représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄), ou -NR₅(X⁻);

P représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄), ou -NR₅(X⁻); r désigne zéro ou 1;

R₅ représente un atome O⁻, un radical alcoxy en C₁-C₄, ou un radical alkyle en C₁-C₄;

R₆ et R₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, un radical -NO₂;

X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate;

sous réserve que,

si R₄ désigne un radical alkyle en C₁-C₄ et Z désigne un atome de soufre, R₃ ne désigne pas un atome d'hydrogène; R₃ et R₄ ne désignent pas ensemble un radical alkyle en C₁-C₄;

si R₅ désigne O⁻, alors r désigne zéro;

si K ou P désignent -N-alkyle C₁-C₄ X⁻, alors R₆ ou R₇ est différent d'un atome d'hydrogène;

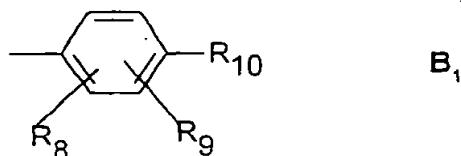
si K désigne -NR₅(X⁻), alors M= P= -CH;

si M désigne -NR₅(X⁻), alors K= P= -CH;

si P désigne -NR₅(X⁻), alors K= M et désignent -CH ou -CR;

le symbole B représente :

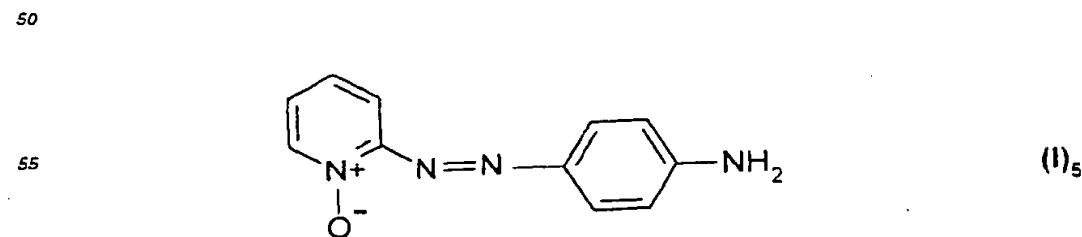
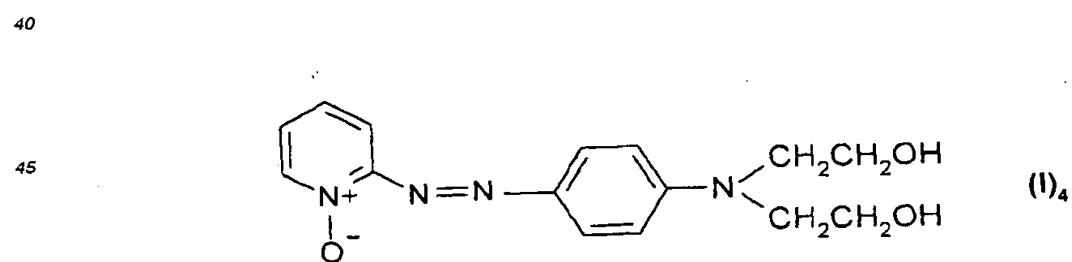
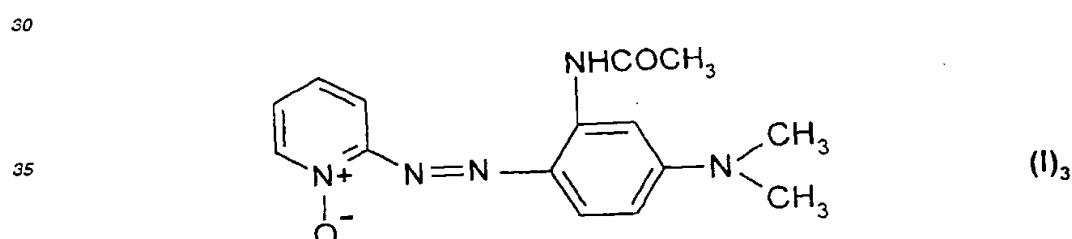
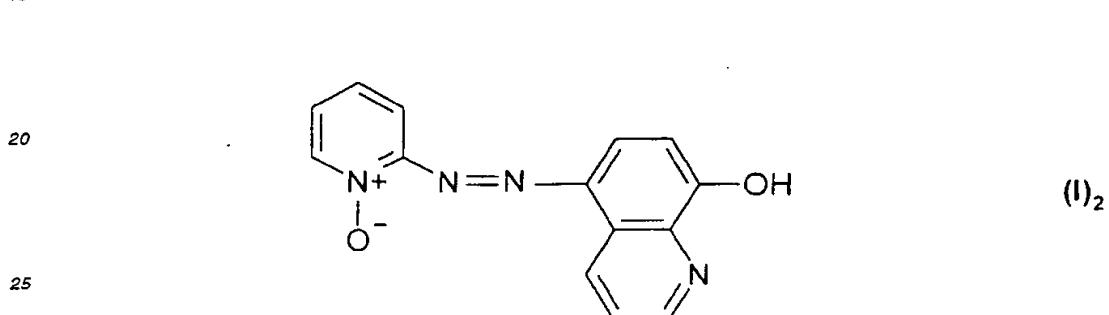
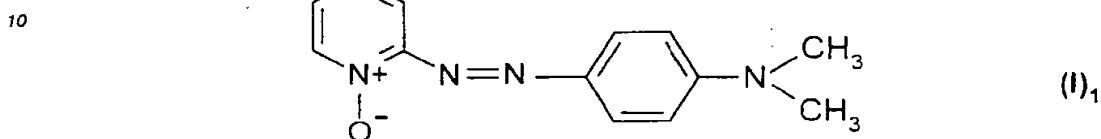
5 -(a) un groupement de structure B1 suivante :

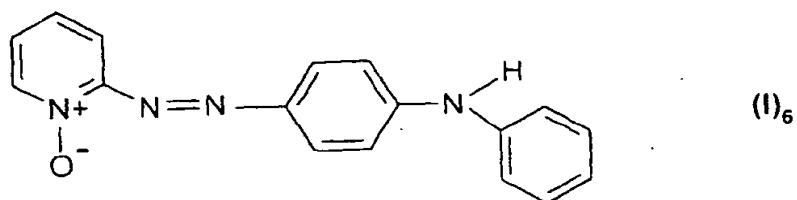


l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets FR-2189006, FR-2285851 et FR-2140205 et ses certificats d'addition.

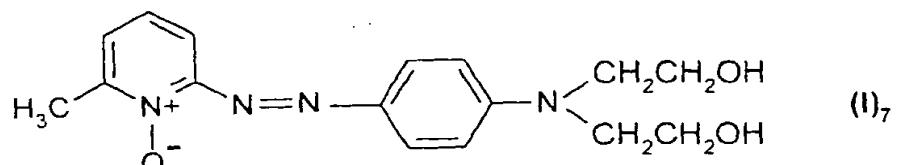
5 [0012] Parmi les colorants directs cationiques de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, ceux de formulé (I) dans lesquelles le symbole A désigne la structure A3 tandis que le symbole B désigne la structure B1 ou B2 sont particulièrement préférés.

Parmi ces composés, on peut notamment citer plus particulièrement les composés de structures (I)₁ à (I)₇₇ suivantes :

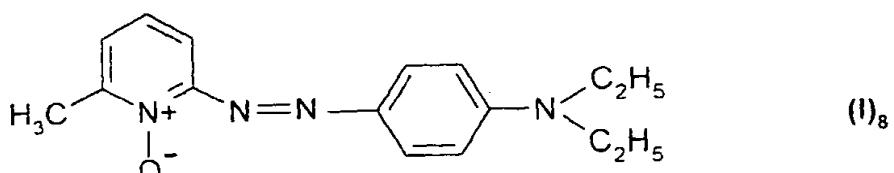




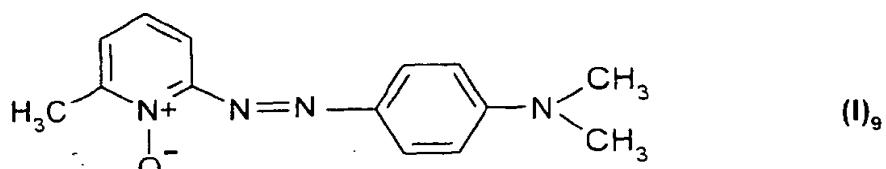
10



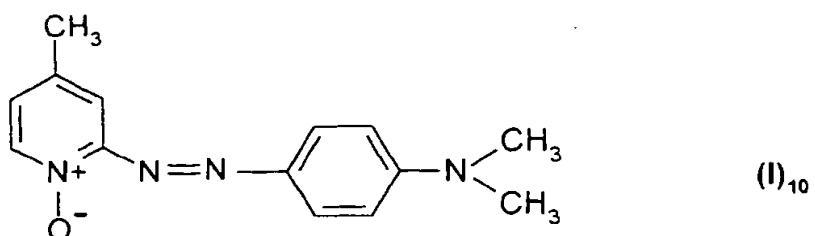
20



30



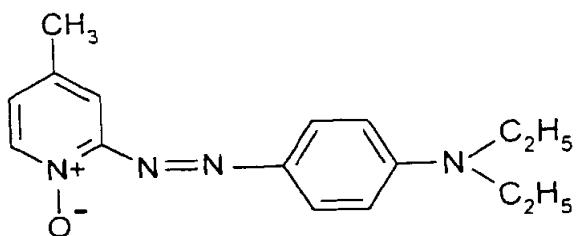
40



50

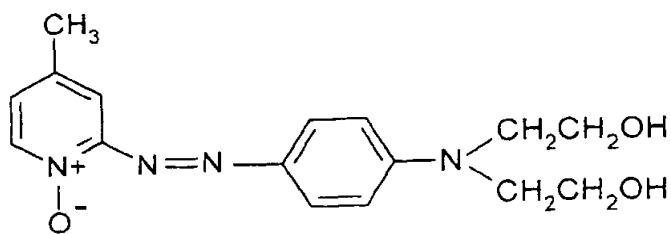
55

5

(I)₁₁

10

15

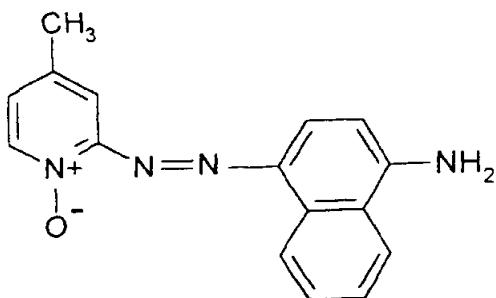
(I)₁₂

20

25

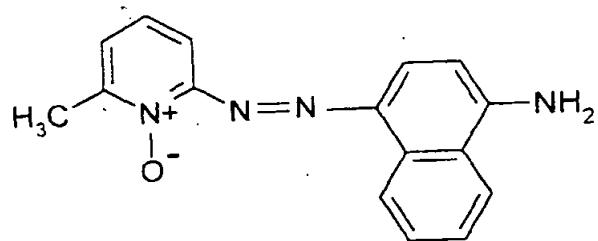
30

35

(I)₁₃

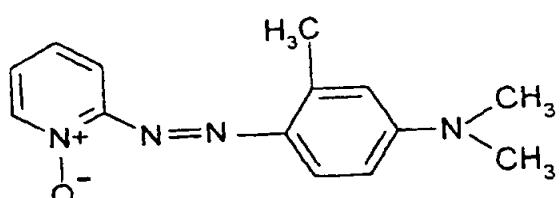
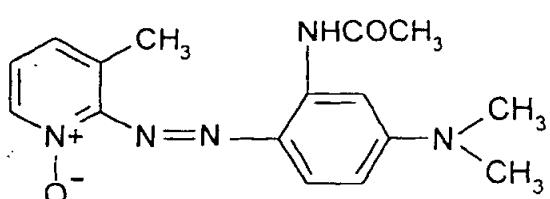
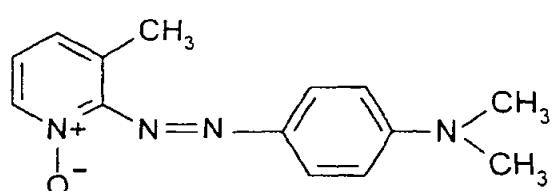
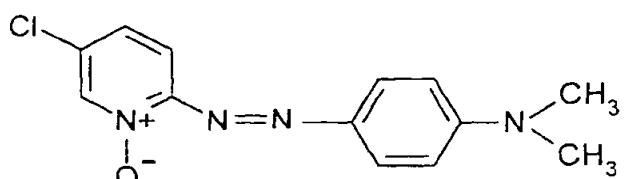
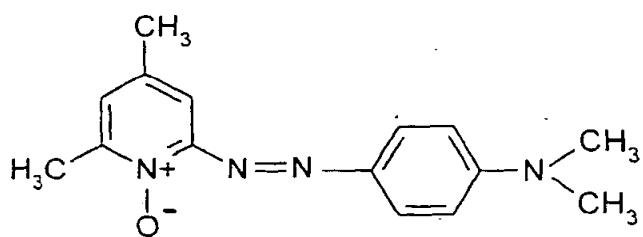
40

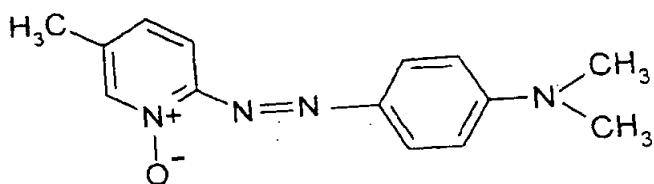
45

(I)₁₄

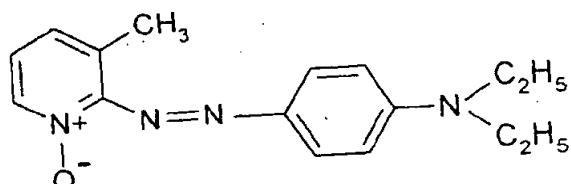
50

55

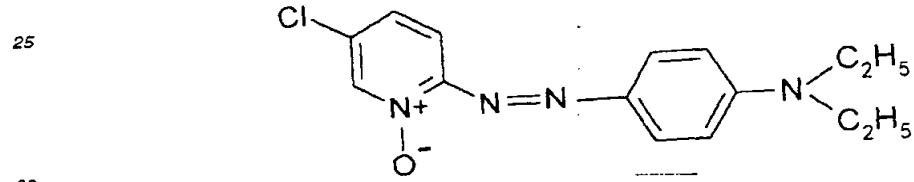




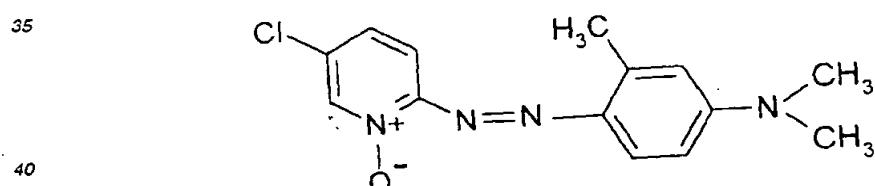
10



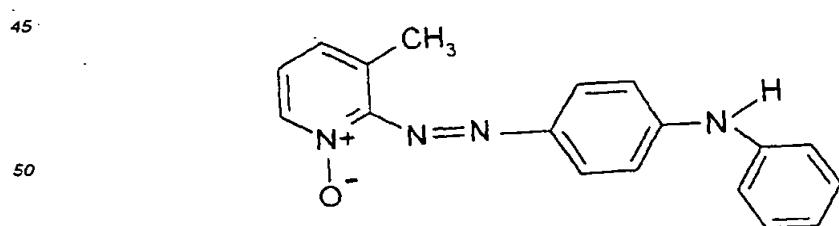
20



30



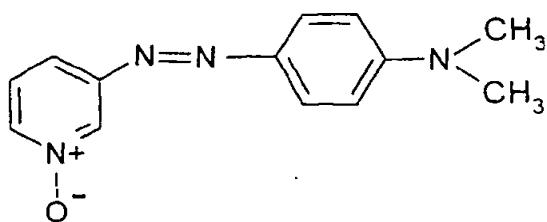
40



50

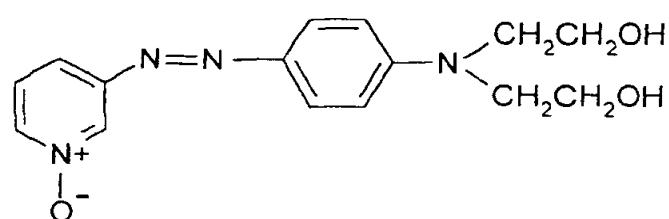
55

5

(I)₂₅

10

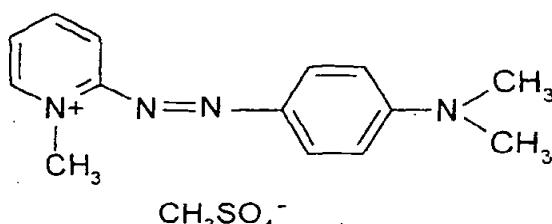
15

(I)₂₆

20

25

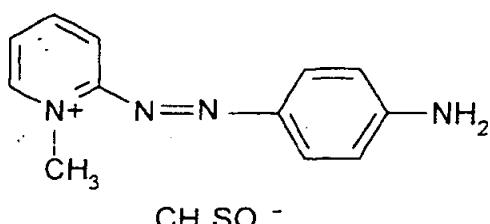
30

(I)₂₇

35

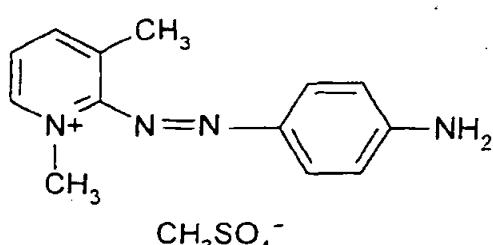
40

45

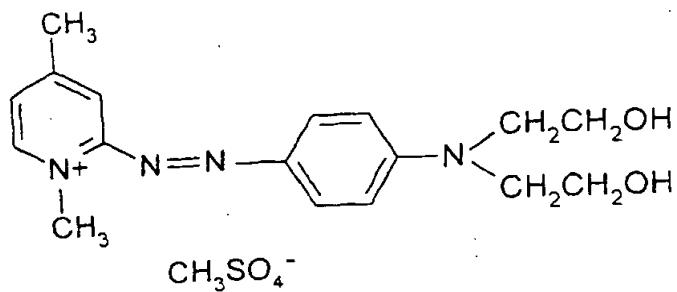
(I)₂₈

50

55

(I)₂₉

5



10

(I)₃₀

15

25

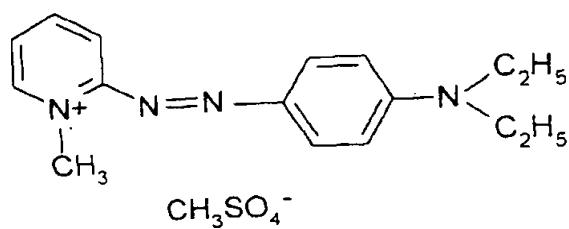
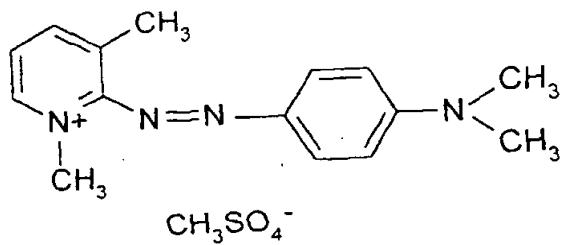
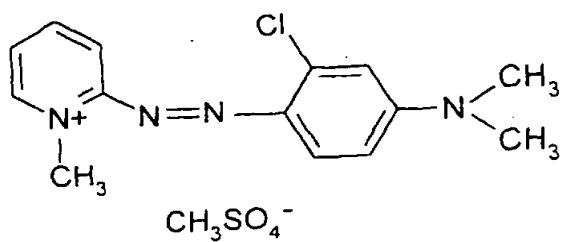
35

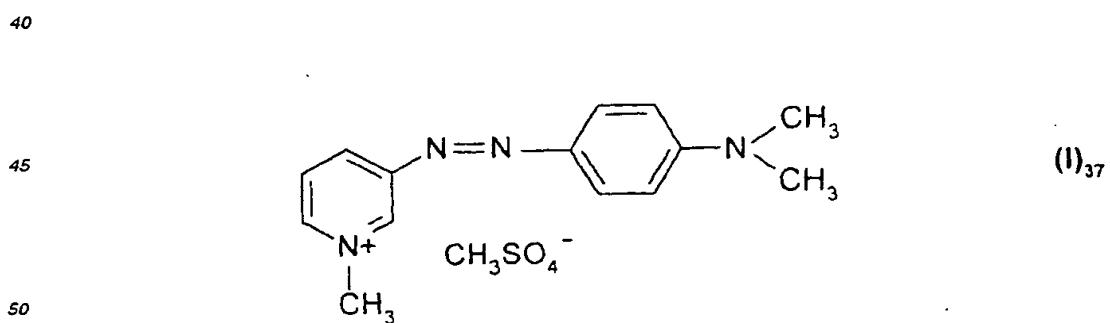
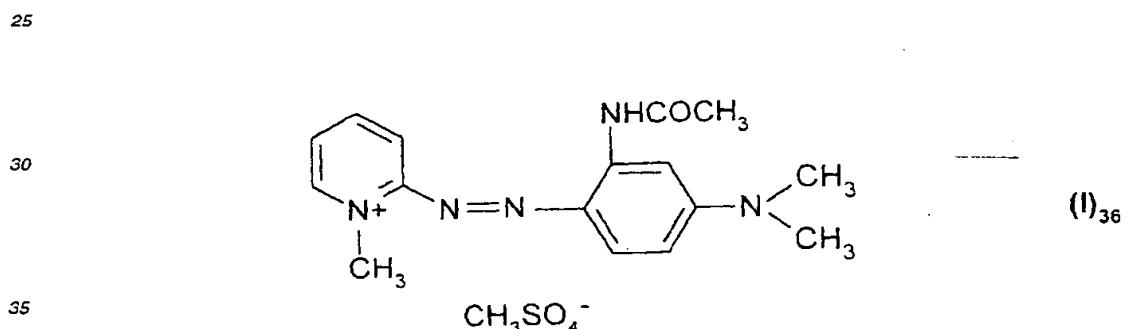
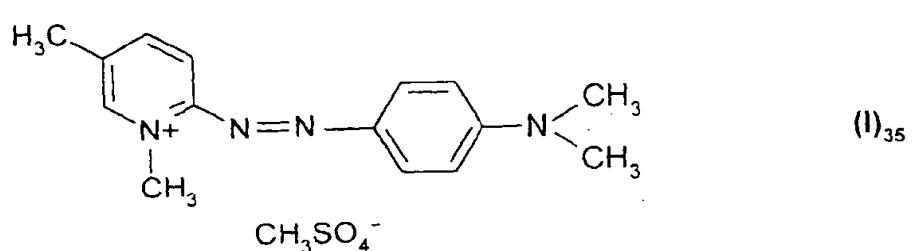
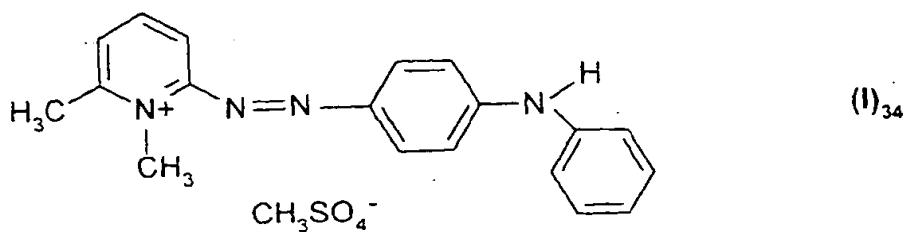
40

45

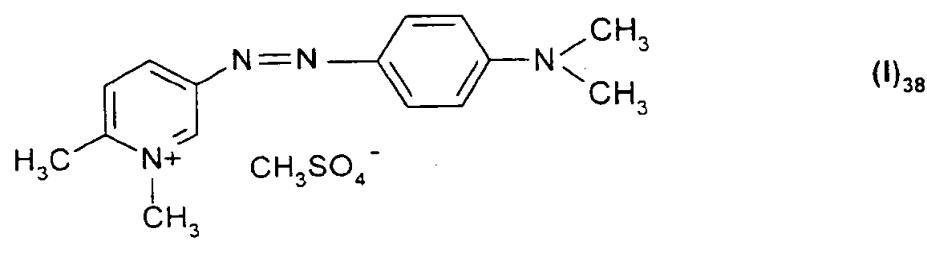
50

55

(I)₃₁(I)₃₂(I)₃₃



5



10

15

20

25

30

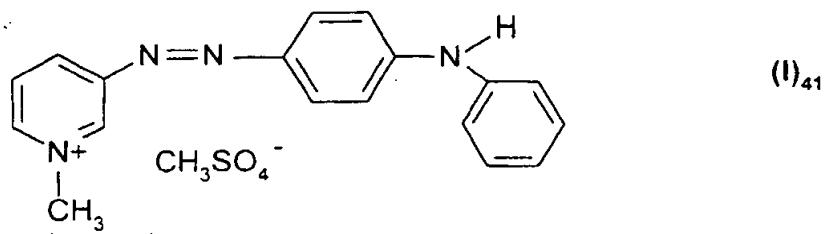
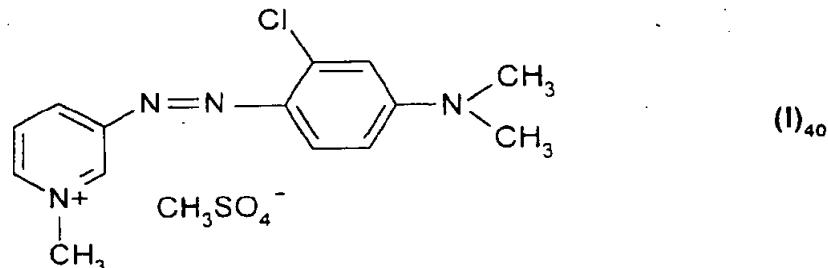
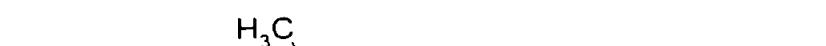
35

40

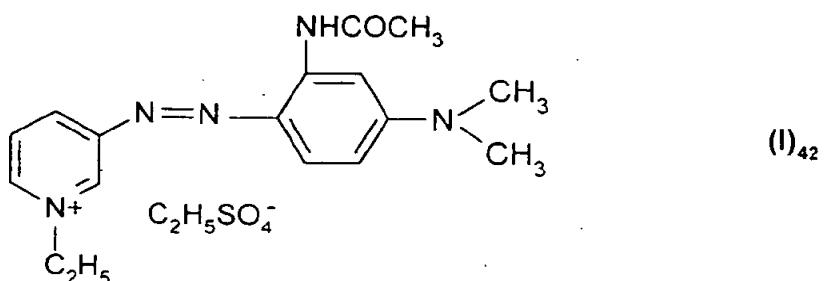
45

50

55



5



10

15

20

25

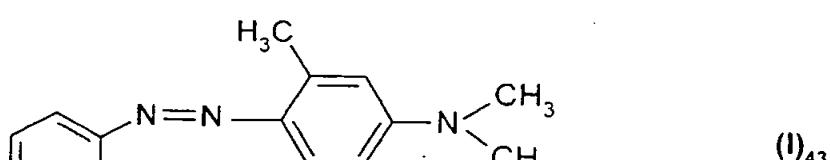
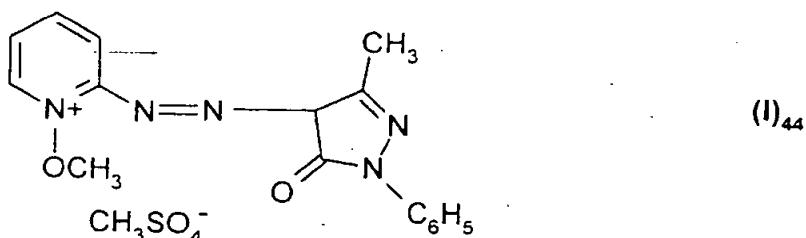
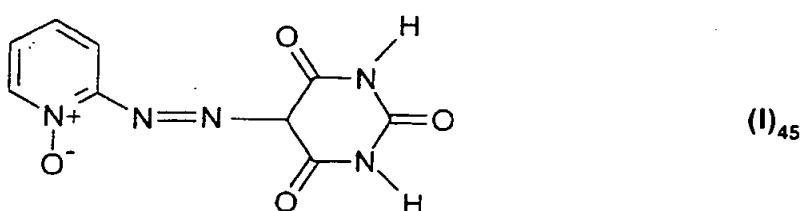
30

35

40

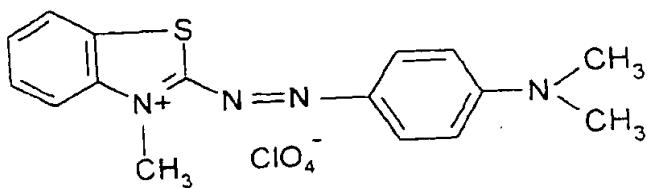
45

50

(I)₄₃(I)₄₄

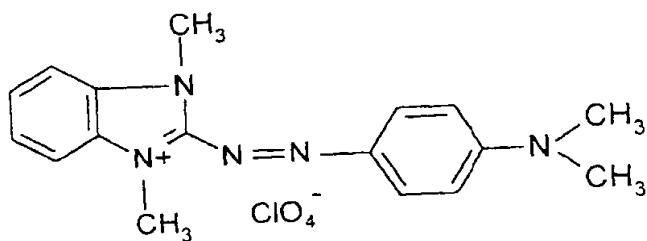
55

5

(I)₄₆

10

15

(I)₄₇

20

25

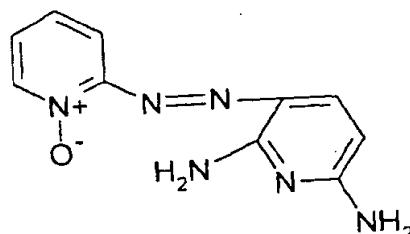
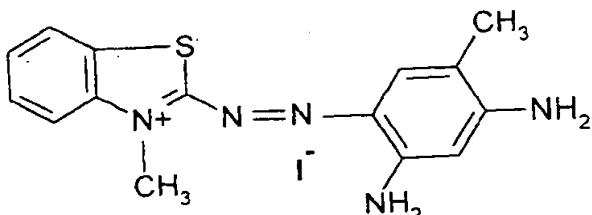
30

35

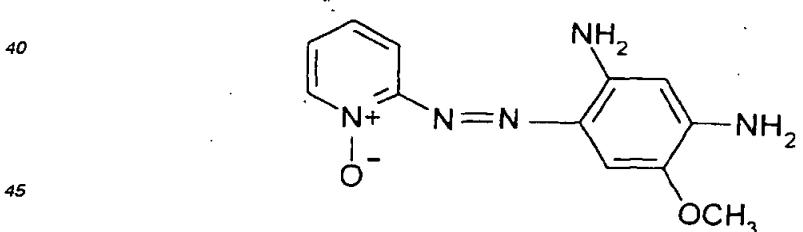
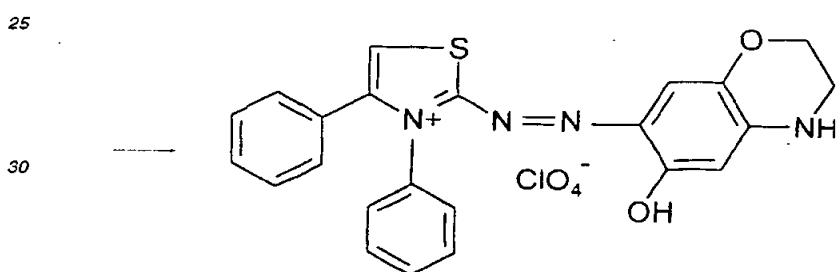
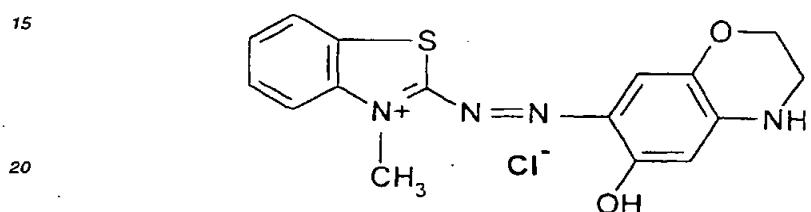
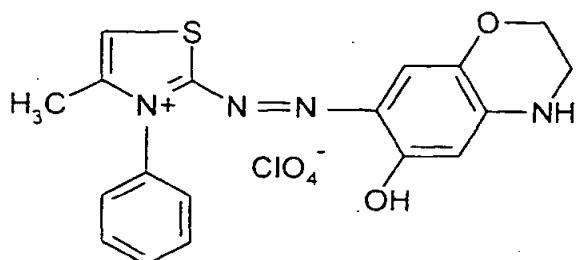
40

45

50

(I)₄₈(I)₄₉

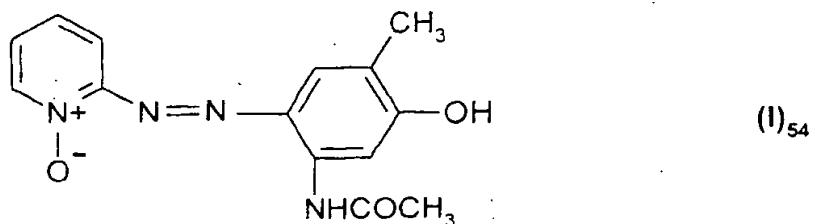
55



50

55

5



10

15

20

25

30

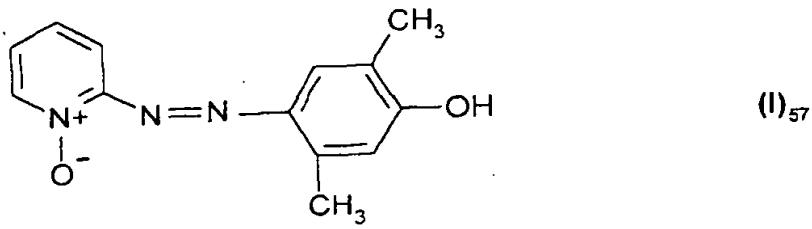
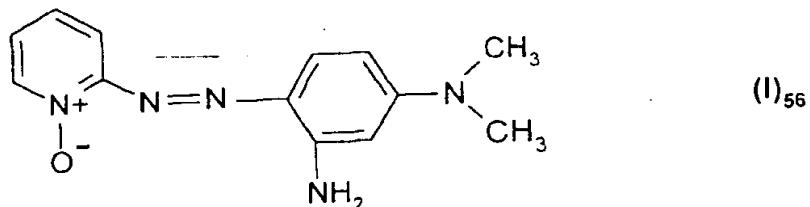
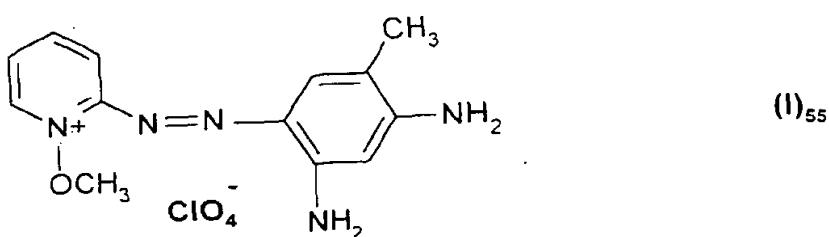
35

40

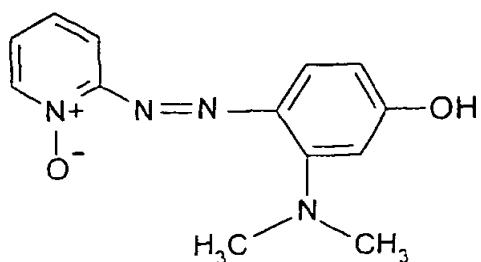
45

50

55

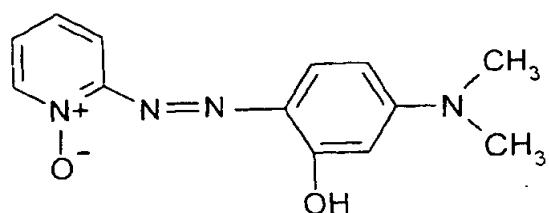


5

(I)₅₈

10

15

(I)₅₉

20

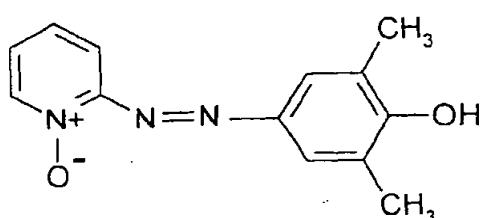
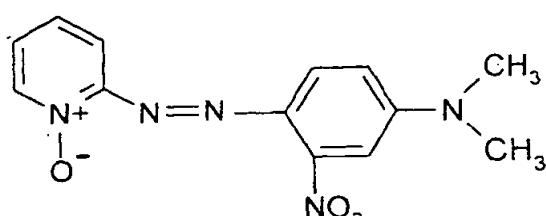
25

30

35

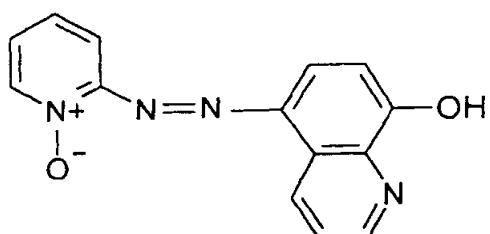
40

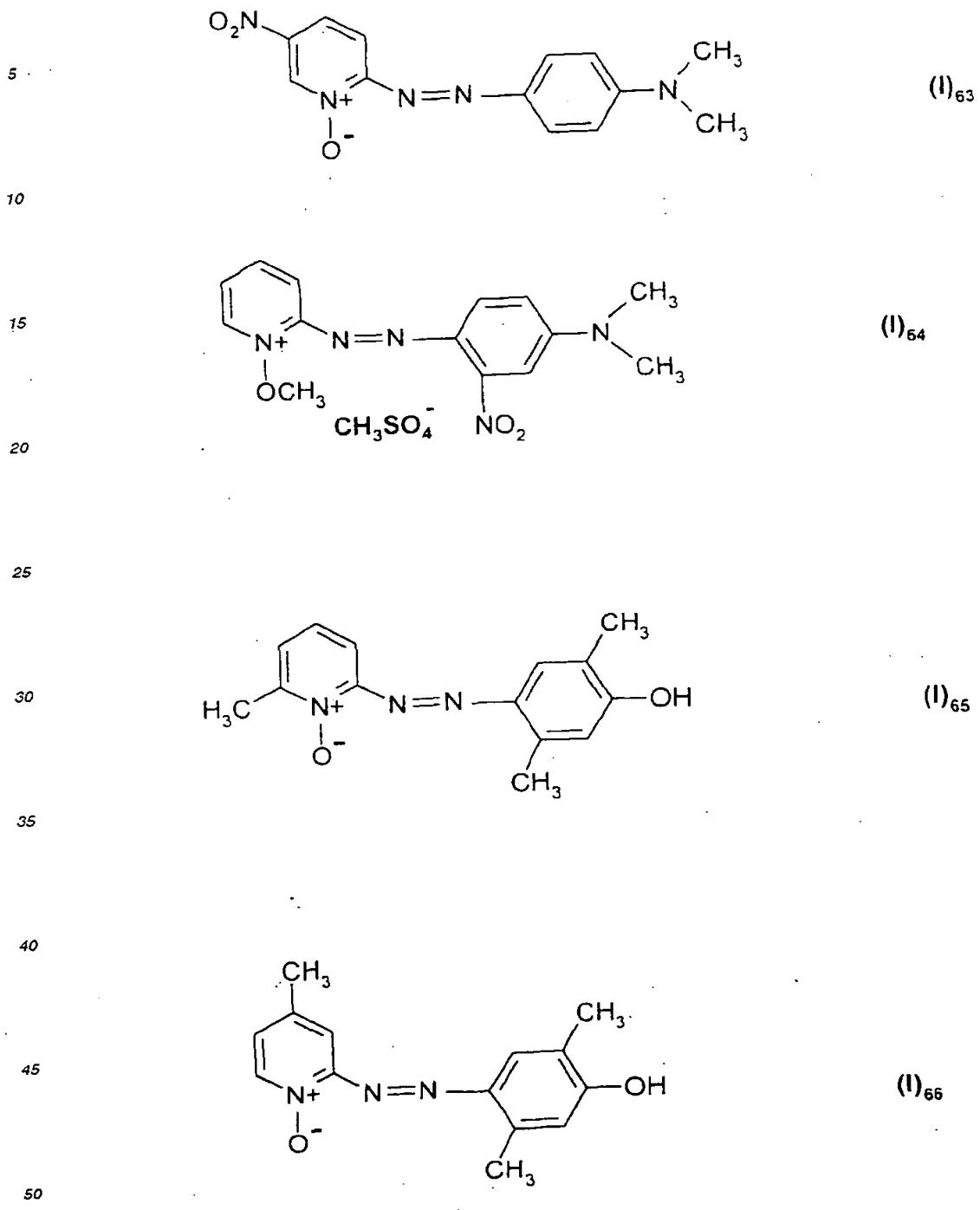
45

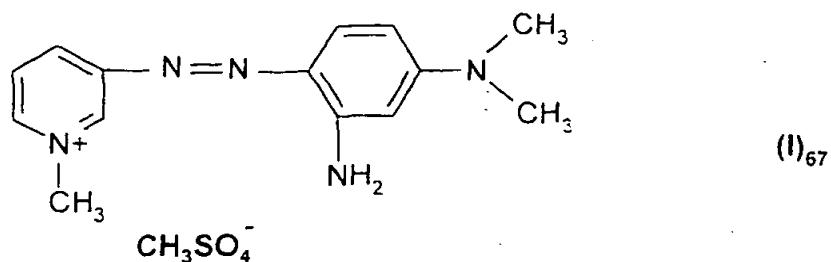
(I)₆₀(I)₆₁

50

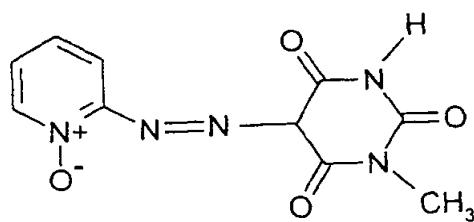
55

(I)₆₂



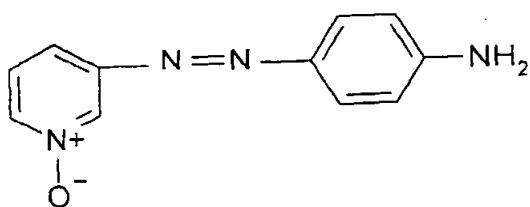


5

(I)₇₁

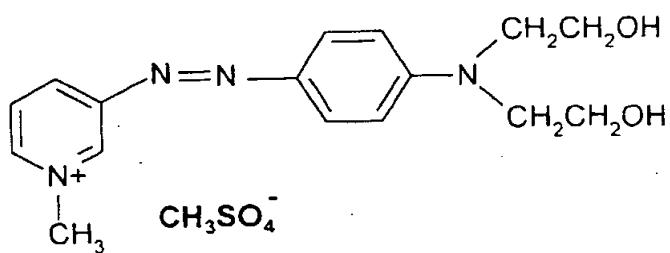
10

15

(I)₇₂

20

25

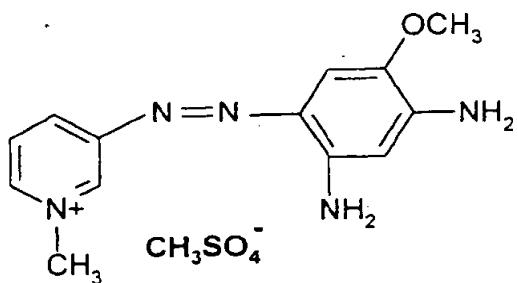
(I)₇₃

30

35

40

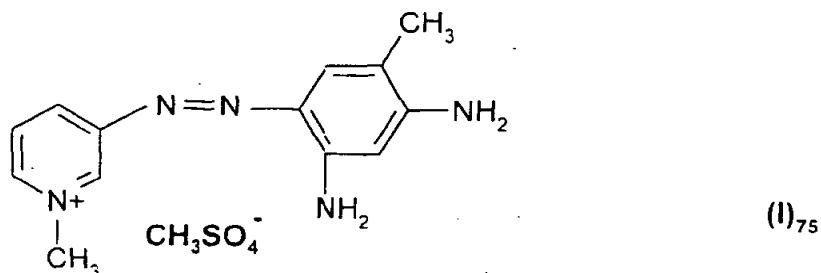
45

(I)₇₄

50

55

5



10

15

20

25

30

35

40

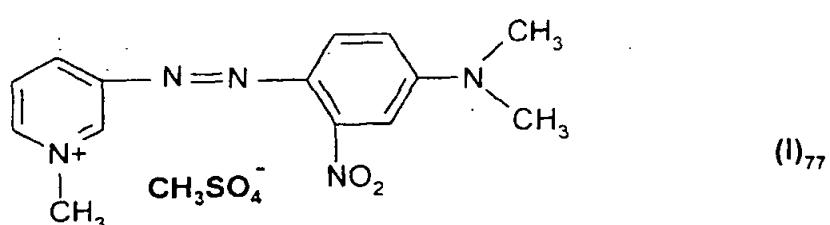
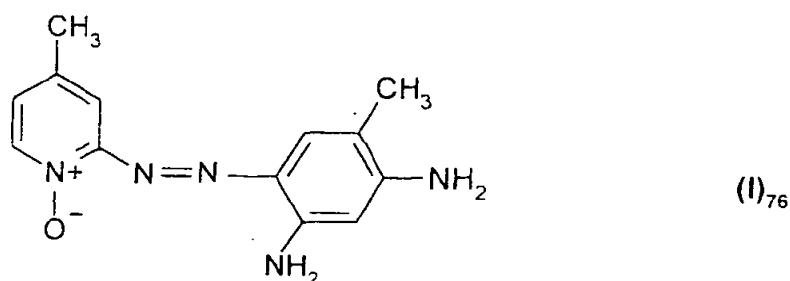
[0013] Le ou les colorants directs cationiques utilisés selon l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

[0014] (ii) Le polymère substantif cationique ou amphotère utilisable selon la présente invention est choisi dans le groupe constitué par :

- 1/- les homopolymères et les copolymères d'halogénure de diméthylallylammonium;
- 2/- les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium ;
- 3/- les polymères polyammonium quaternaire choisis parmi ceux décrits ci-après ;
- 4/- les copolymères de vinylpyrrolidone à motifs méthacrylamidopropyltriméthylammonium ou à motifs méthylvinylimidazolium ;
- 5/- leurs mélanges.

[0015] Le caractère substantif (c'est à dire l'aptitude au dépôt sur les cheveux) des polymères utilisés conformément à l'invention est classiquement déterminé au moyen du test décrit par Richard J. Crawford, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1980, 31 - (5) - pages 273 à 278 (révélation par colorant acide Red 80).

[0016] Parmi les polymères substantifs du type homopolymère et copolymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier les produits qui sont dénommés dans



le dictionnaire CTFA (5ème édition, 1993) "Polyquaternium 37", "Polyquaternium 32" et "Polyquaternium 35", qui correspondent respectivement, en ce qui concerne le "Polyquaternium 37", à l'homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC95 par la société Allied Colloids, en ce qui concerne le "Polyquaternium 32", au copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC92 par la société Allied Colloids, et en ce qui concerne le "Polyquaternium 35", au méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyltriméthylacétylammonium, vendu sous la dénomination Plex 7525L par la société Rohm GmbH.

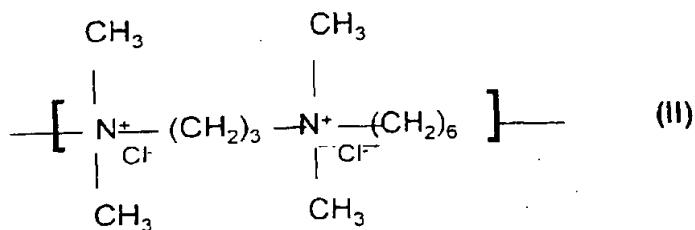
5 [0017] Parmi les polymères substantifs du type polymère d'halogénéure de diméthylidiallylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier :

- les homopolymères de chlorure de diméthylidiallylammonium comme celui vendu sous la dénomination "Merquat 100", par la société Merck ;
- les copolymères de chlorure de diméthylidiallylammonium et d'acide acrylique comme celui de proportions (80/20 en poids) vendu sous la dénomination Merquat 280 par la société Calgon ;
- les copolymères du chlorure de diméthylidiallylammonium et de l'acrylamide vendus sous les dénominations Merquat 550 et Merquat S par la société Merck.

10 [0018] Parmi les polymères substantifs du type polyammonium quaternaire utilisables selon l'invention, on peut citer :

20

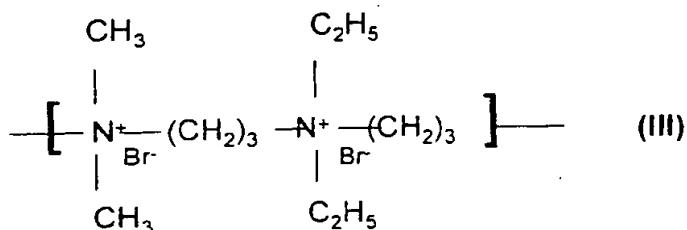
- les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (II) suivante :



30 35 et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 ;

40

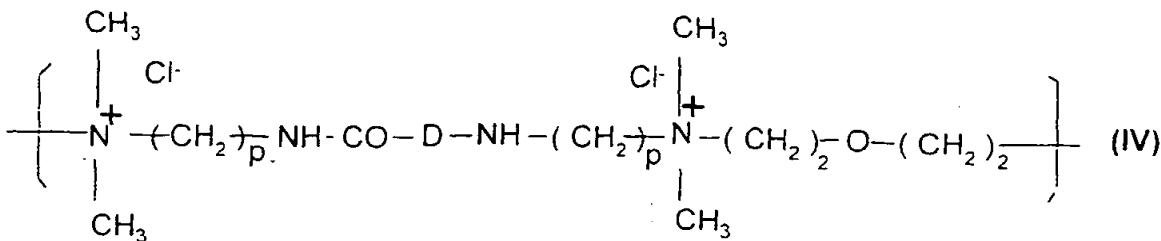
- les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (III) suivante :



50 55 et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 ;

- les polymères décrits et préparés dans les brevets US 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282, et constitués

de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :



15 dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r \text{---} \text{CO}$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, la masse moléculaire desdits polymères étant de préférence inférieure à 100 000, et plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 50 000 ; de tels polymères sont notamment vendus par la société Miranol sous les dénominations "Mirapol A15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" ;

20 [0019] Parmi les polymères de Vinylpyrrolidone (PVP) à motifs méthacrylamidopropyltriméthylammonium (M.A.P. T.A.C.), on peut citer notamment ceux vendus sous les dénominations commerciales GAFQUAT ACP 1011 et GAFQUAT HS 100 par la société I.S.P.

Parmi les polymères de Vinylpyrrolidone (PVP) à motifs méthylvinylimidazolium, on peut citer plus particulièrement :

25 - les PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium, vendus sous les dénominations LUVIQUAT FC 370, FC 550, FC 905, HM 552 par la société B.A.S.F.

- le PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium / Vinylimidazole, vendu sous la dénomination LUVIQUAT 8155 par la société B.A.S.F.

30 - le PVP / Méthosulfate de méthylvinylimidazolium, vendu sous la dénomination LUVIQUAT MS 370 par la société B.A.S.F.

[0020] La concentration en polymère substantif (ii) dans la composition de teinture selon l'invention peut varier entre 0,01 et 10 % environ par rapport au poids total de la composition de teinture, et de préférence entre 0,1 et 5 %.

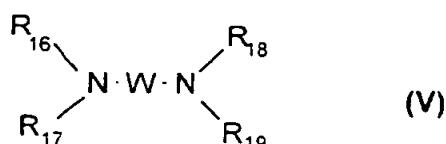
35 [0021] Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, ainsi que les produits analogues et leurs mélanges.

40 [0022] Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

[0023] Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 2 et 11 environ, et de préférence entre 5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

45 [0024] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

50 [0025] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

[0026] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en plus du ou des colorants directs cationiques (i) définis précédemment, contenir un ou plusieurs colorants directs additionnels qui peuvent par exemple être choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants anthraquinoniques, les colorants naphtoquinoniques, les colorants triarylméthaniques, les colorants xanthéniques, les colorants azoïques non cationiques. Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition tinctoriale conforme à l'invention contient, en plus du ou des colorants directs cationiques (i) une ou plusieurs bases d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques. Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

[0027] Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du colorant direct cationique (i) et du polymère substantif (ii) ainsi que des bases d'oxydation, un ou plusieurs coupleurs de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en oeuvre le ou les colorants direct(s) cationique(s) (i) et la ou les bases d'oxydation.

[0028] Les coupleurs utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques. Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

[0029] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents tensioactifs, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents filtrants, des agents opacifiants.

[0030] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0031] La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de shampoings, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Elle peut être obtenue par mélange extemporané d'une composition, éventuellement pulvérulente, contenant le ou les colorants cationiques avec une composition contenant le ou les polymères substantifs particuliers.

[0032] Lorsque l'association du colorant direct cationique (i) et du polymère substantif (ii) selon l'invention est utilisée dans une composition destinée à la teinture d'oxydation (une ou plusieurs bases d'oxydation sont alors utilisées, éventuellement en présence d'un ou plusieurs coupleurs) ou lorsqu'elle est utilisée dans une composition destinée à la teinture directe éclaircissante, alors la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme en outre au moins un agent oxydant, choisi par exemple parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases et les oxydoréductases à deux électrons. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène ou des enzymes est particulièrement préférée.

[0033] Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

[0034] Selon une première variante de ce procédé de teinture conforme à l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

[0035] Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

[0036] Selon une deuxième variante de ce procédé de teinture conforme à l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, sans rinçage final.

[0037] Selon une forme de réalisation particulière de ce procédé de teinture, et lorsque la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins une base d'oxydation et au moins un agent oxydant, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A1) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique (i) tel que défini précédemment et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition (B1) renfermant, dans un milieu approprié pour la

teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A1) ou la composition (B1) contenant le polymère substantif cationique ou amphotère (ii) tel que défini précédemment.

5 [0038] Selon une autre forme de réalisation particulière de ce procédé de teinture, et lorsque la composition linctoriale conforme à l'invention renferme au moins un agent oxydant, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A2) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique (i) tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B2) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A2) ou la composition (B2) contenant le polymère substantif cationique ou amphotère tel que défini précédemment.

10 [0039] Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A1) ou (A2) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B1) ou (B2) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

15 [0040] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLE 1:

[0041] On a préparé la composition de teinture suivante :

25	Colorant direct cationique de formule I(10)	0,12 g
	Nonyl phénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène	8,0 g
	Polymère substantif du type polyammonium quaternaire de formule (II)	1,0 g M.A.*
	Ethanol	10,0 g
30	2-amino-2-méthyl-1-propanol qs pH	9
	Eau déminéralisée q.s.p	100,0 g

M.A.*: Matière Active

[0042] La composition ci-dessus a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

35 [0043] Elles ont été teintes dans une nuance rouge puissant.

[0044] On a obtenu un résultat voisin avec le colorant (I)1.

EXEMPLE 2:

40 [0045] On a préparé la composition de teinture suivante :

45	Colorant direct cationique de formule I(27)	0,10 g
	Polymère substantif: homopolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium vendu sous la dénomination	1,0 g M.A.*
	Merquat 100 par la société CALGON	
	Ethanol	10,0 g
	Nonyl phénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène	8,0 g
50	2-amino-2-méthyl-propanol q.s pH	9
	Eau déminéralisée q.s.p	100 g

M.A.*: Matière Active

[0046] La composition ci-dessus a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

55 [0047] Elles ont été teintes dans une nuance pourpre puissant.

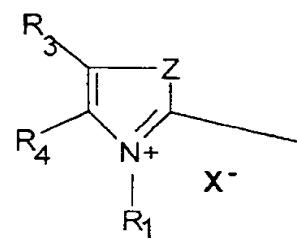
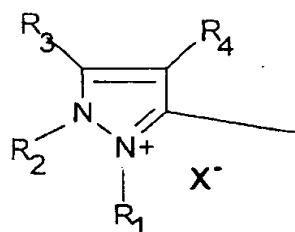
[0048] On a obtenu un résultat voisin avec le colorant (I)32.

Revendications

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, renfermant dans un milieu approprié pour la teinture, (I) au moins un colorant direct cationique de formule (I) suivante :

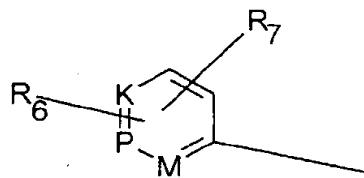


10 dans laquelle :
le symbole A représente un groupement choisi parmi les structures A1 à A3 suivantes :



25 A₁

A₂



40 A₃

structures A1 à A3 dans lesquelles,

45 R₁ désigne un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor ;

R₂ désigne un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle ;

R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle, ou bien, dans le cas de la structure A1, peuvent former ensemble un cycle benzénique substitué, et dans le cas de la structure A2, peuvent former ensemble un cycle benzénique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou NO₂ ;

50 R₃ peut en outre désigner un atome d'hydrogène ;

Z désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement -NR₂ ;

M représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄), ou -NR₅(X-) ;

K représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄), ou -NR₅(X-) ;

55 P représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄), ou -NR₅(X-), r désigne zéro ou 1 ;

R₅ représente un atome O⁻, un radical alcoxy en C₁-C₄, ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

R₆ et R₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, un radical -NO₂ ;

5 X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate;

sous réserve que,

10 si R₄ désigne un radical alkyle en C₁-C₄ et Z désigne un atome de soufre, R₃ ne désigne pas un atome d'hydrogène;

si R₃ et R₄ ne désignent pas ensemble un radical alkyle en C₁-C₄;

15 si R₅ désigne O⁺ alors r désigne zéro;

si K ou P désignent -N-alkyle C₁-C₄ X⁻, alors R₆ ou R₇ est différent d'un atome d'hydrogène;

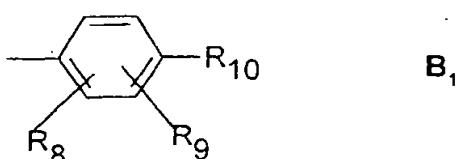
si K désigne -NR₅(X⁻)_r, alors M= P= -CH;

si M désigne -NR₅(X⁻)_r, alors K= P= -CH;

si P désigne -NR₅(X⁻)_r, alors K= M et désignent -CH ou -CR;

15 le symbole B représente :

20 -(a) un groupement de structure B1 suivante :



25 structure B1 dans laquelle,

30 R₈ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, un radical-OH, -NO₂, -NHR₁₁, -NR₁₂R₁₃, -NHCOalkyle en C₁-C₄, ou forme avec R₉ un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

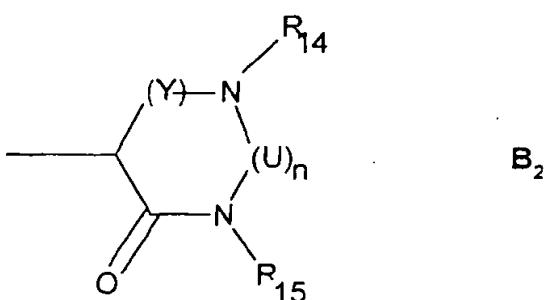
35 R₉ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou forme avec R₁₀ ou R₁₁ un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

40 R₁₀ représente un atome d'hydrogène, un radical -OH, un radical -NHR₁₁, un radical -NR₁₂R₁₃;

R₁₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical phényle;

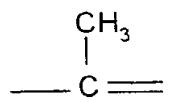
45 R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄;

45 -(b) un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons susceptible de renfermer d'autres hétéroatomes et/ou des groupements carbonylés et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, amino ou phényle, et notamment un groupement de structure B2 suivante :



55 structure B2 dans laquelle,

5 R_{14} et R_{15} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle;
 Y désigne le radical -CO- ou le radical



15 $n = 0$ ou 1 , avec, lorsque n désigne 1 , U désigne le radical -CO-.

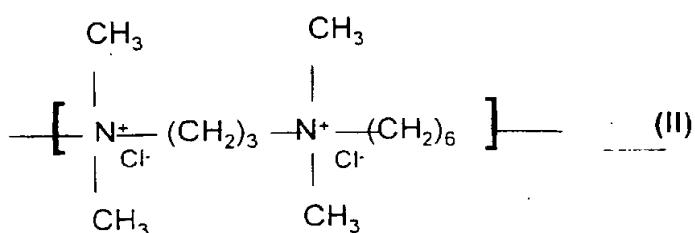
17 ladite composition étant caractérisée par le fait qu'elle contient en outre :
 (ii) au moins un polymère substantif cationique ou amphotère choisi dans le groupe formé par :

20 1/- les homopolymères et copolymères d'halogénure de diméthylallylammonium;

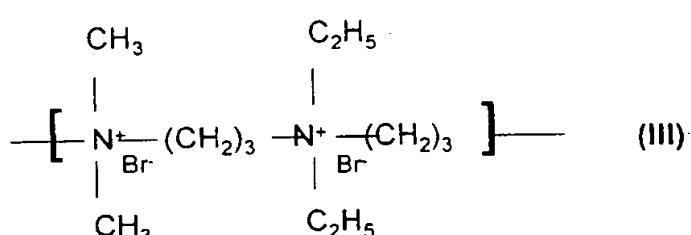
22 2/- les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium ;

25 3/- les polymères polyammonium quaternaire choisis dans le groupe formé par :

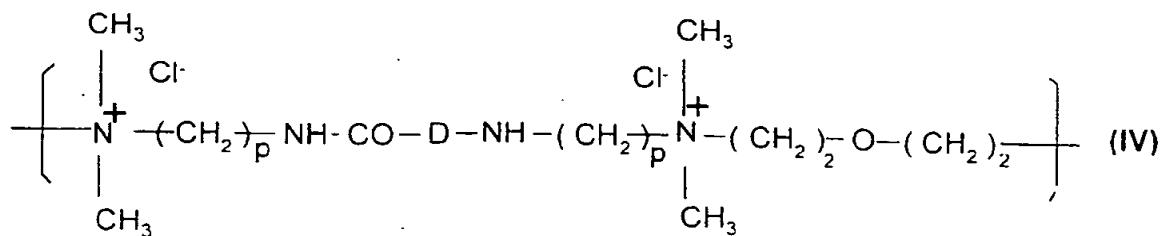
30 - les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (II) suivante :



40 - les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (III) suivante :



50 - les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :

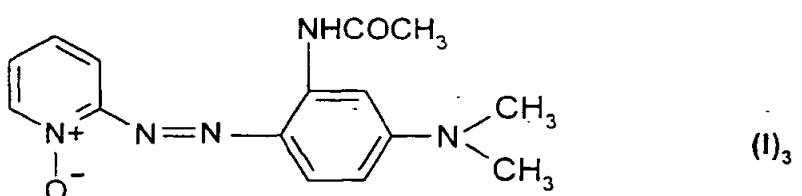
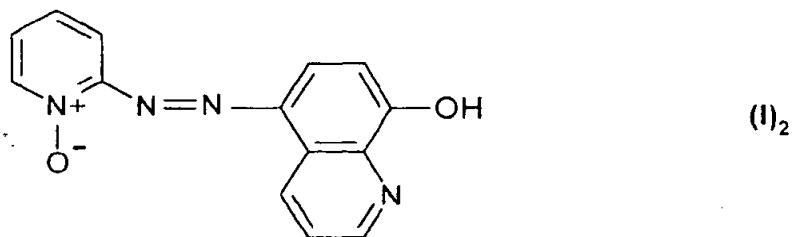
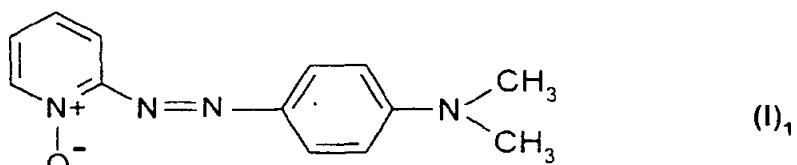


dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un
15 groupement $-(\text{CH}_2)_r \text{CO}-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7;

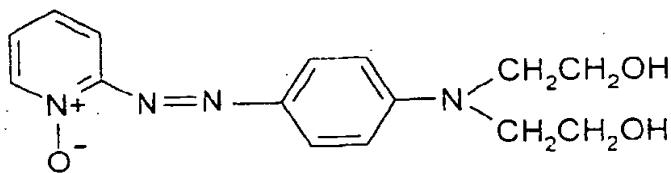
4/- les copolymères de vinylpyrrolidone à motifs méthacrylamidopropyltriméthylammonium ou à motifs méthylvinylimidazolium; 5/- leurs mélanges.

20

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I), les radicaux alkyles en C_1 - C_4 et les radicaux alcoxy en C_1 - C_4 sont des radicaux méthyle, éthyle, butyle, méthoxy et éthoxy.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques répondent aux structures (I)₁ à (I)₇₇ suivantes :



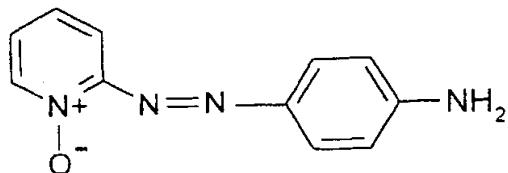
5



(I)4

10

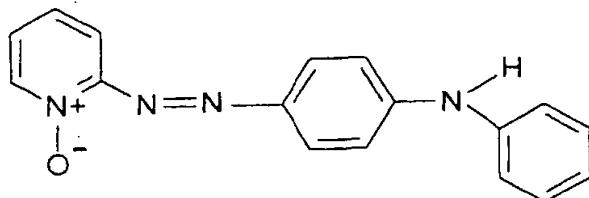
15



(I)5

20

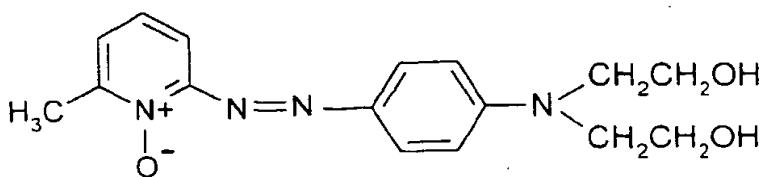
25



(I)6

30

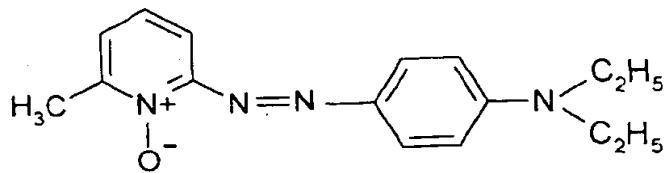
35



(I)7

40

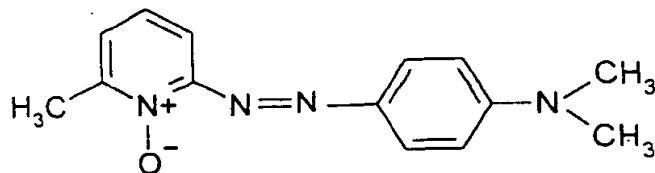
45



(I)8

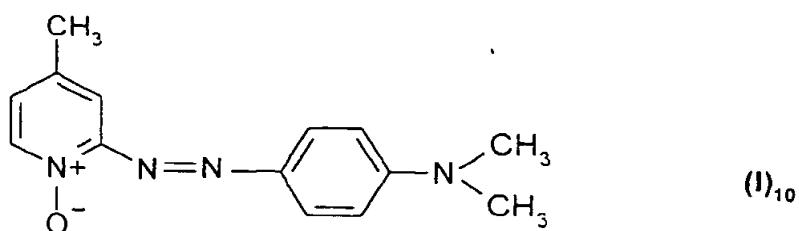
50

55



(I)9

5



10

15

20

25

30

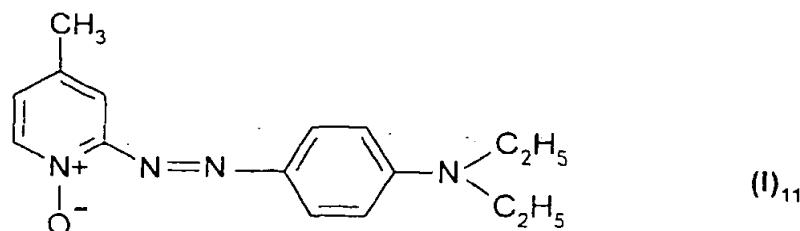
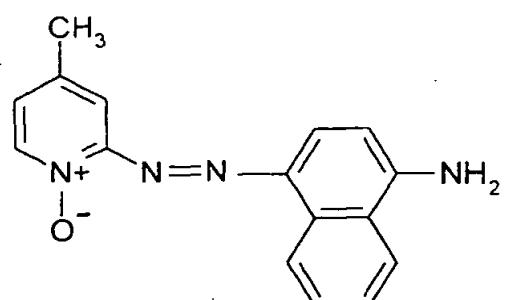
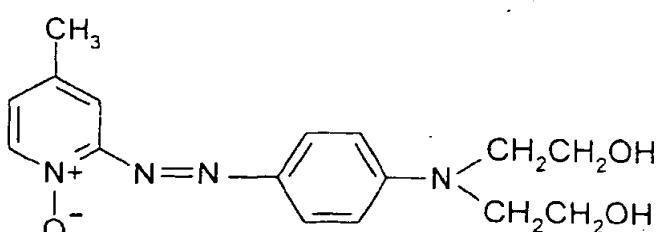
35

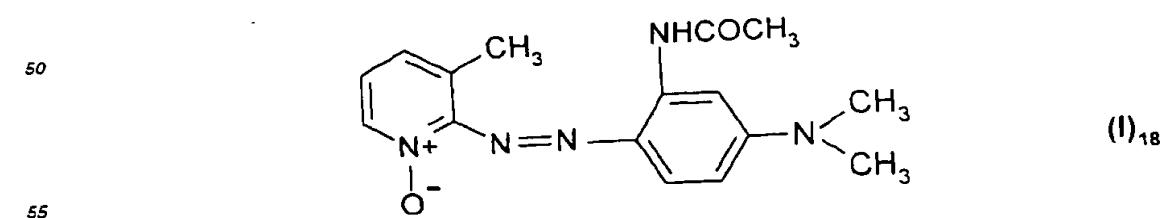
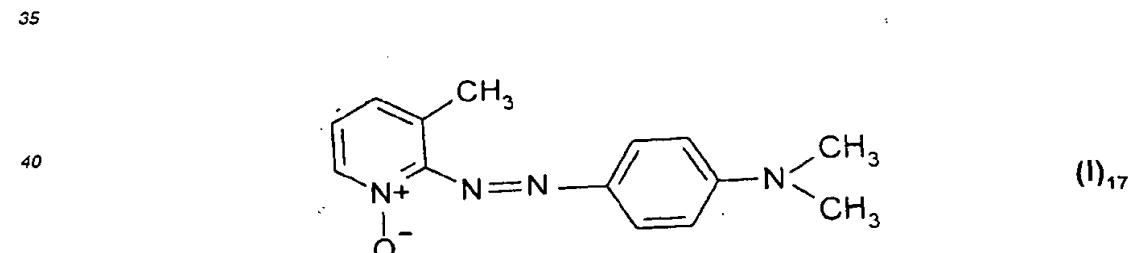
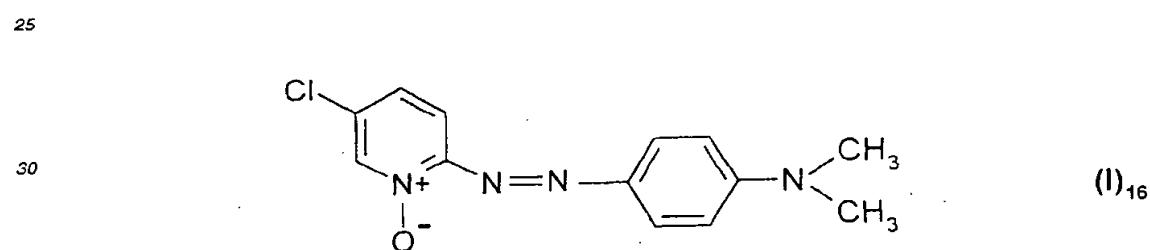
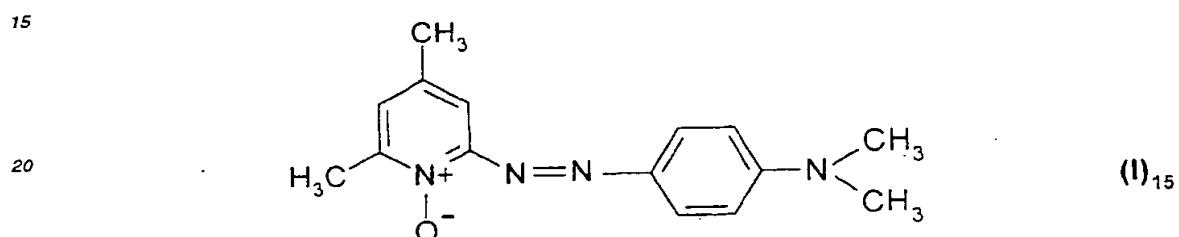
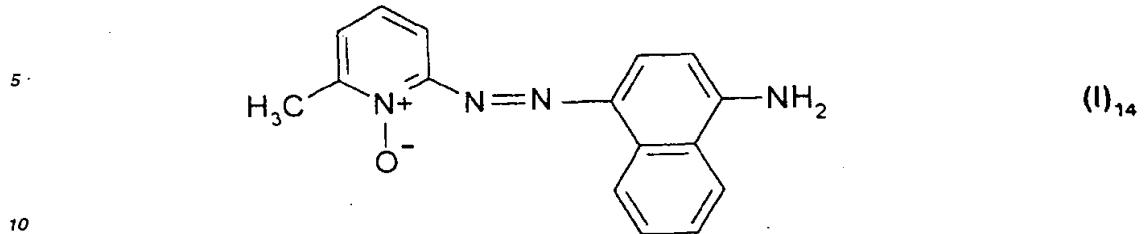
40

45

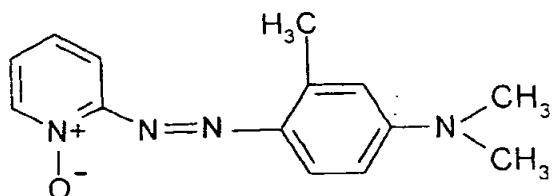
50

55

(I)₁₀(I)₁₁(I)₁₂(I)₁₃

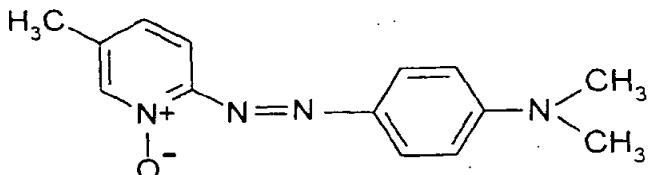


5

(I)₁₉

10

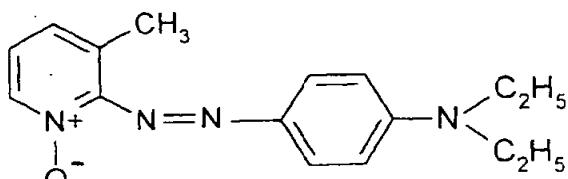
15

(I)₂₀

20

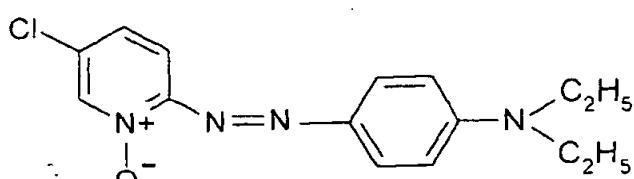
25

30

(I)₂₁

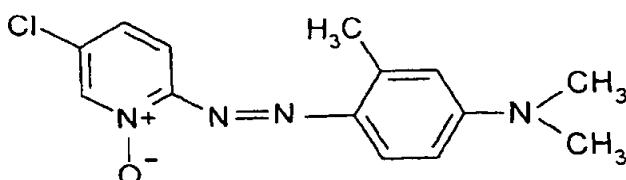
35

40

(I)₂₂

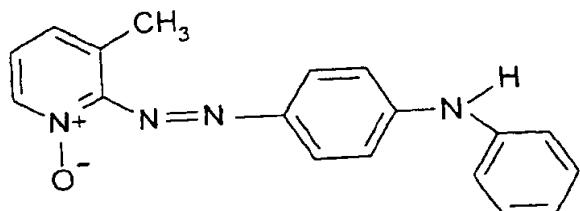
45

50

(I)₂₃

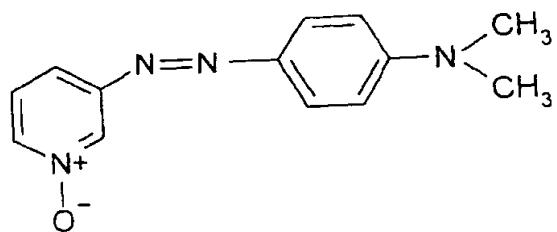
55

5

(I)₂₄

10

15

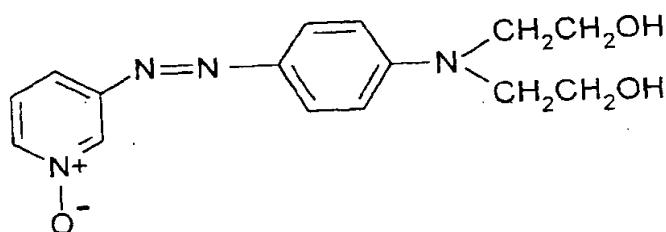
(I)₂₅

20

25

30

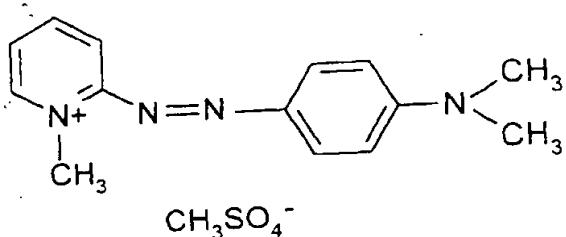
35

(I)₂₆

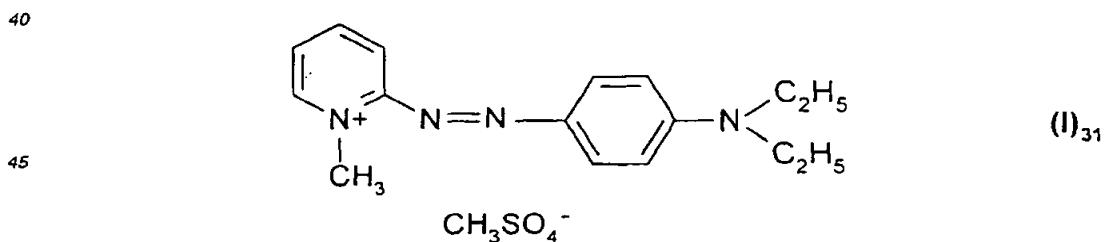
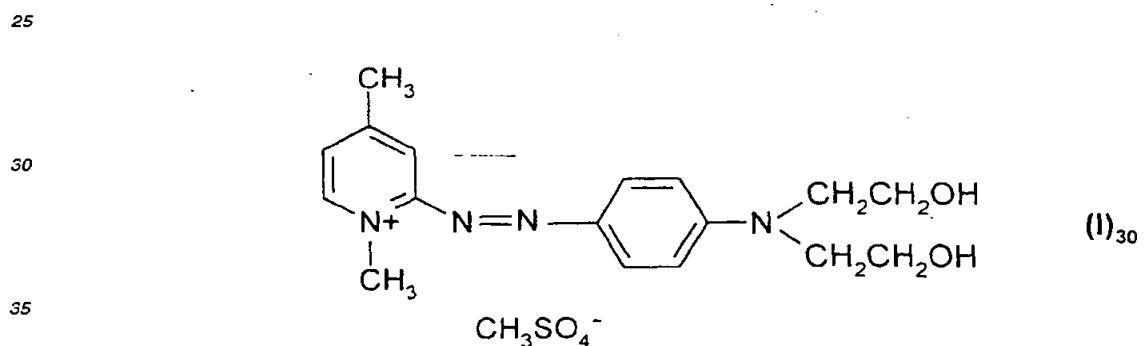
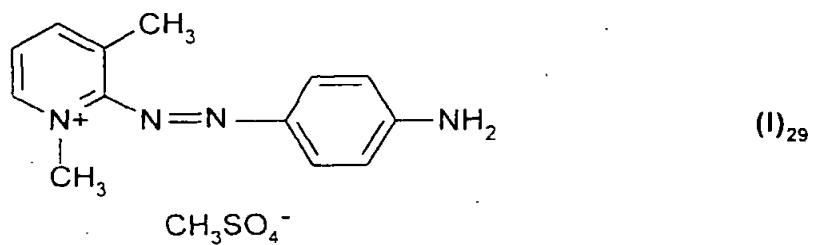
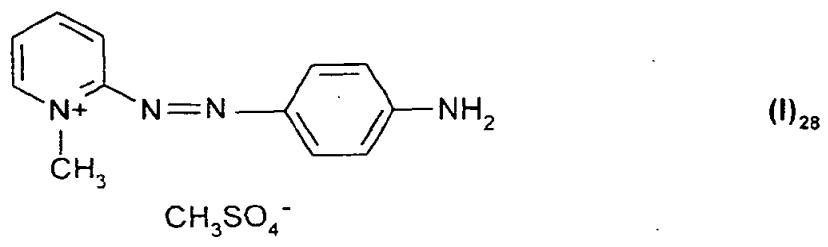
40

45

50

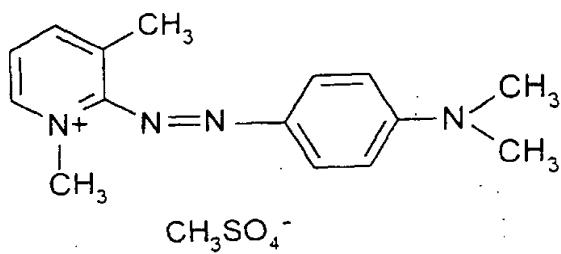
(I)₂₇

55



55

5

(I)₃₂

10

15

20

25

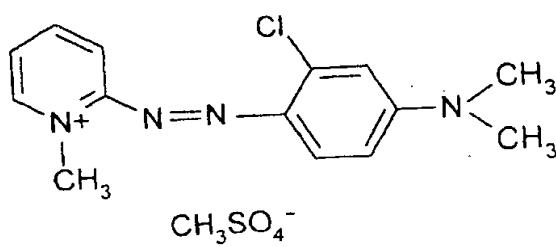
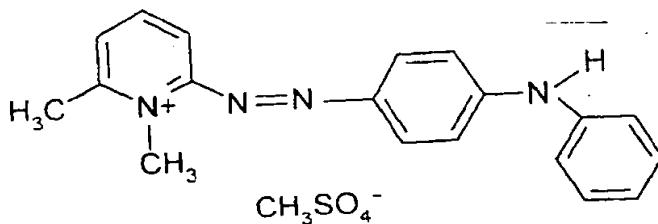
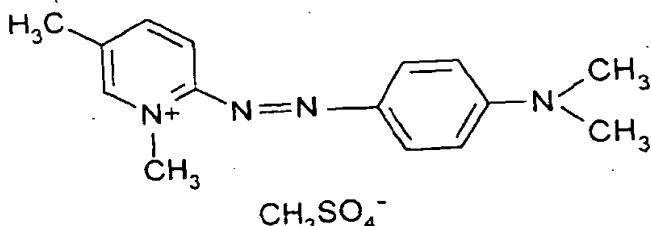
30

35

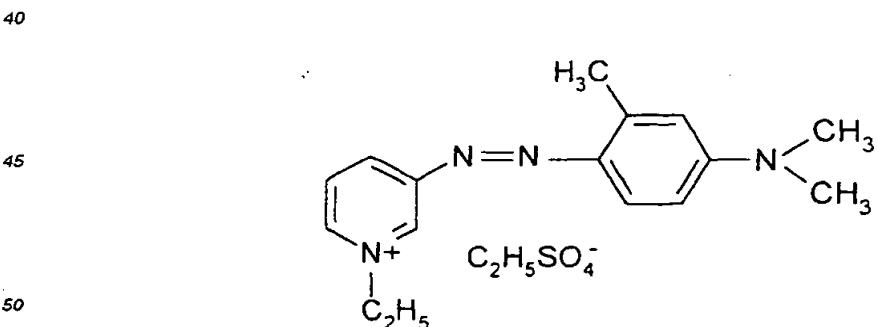
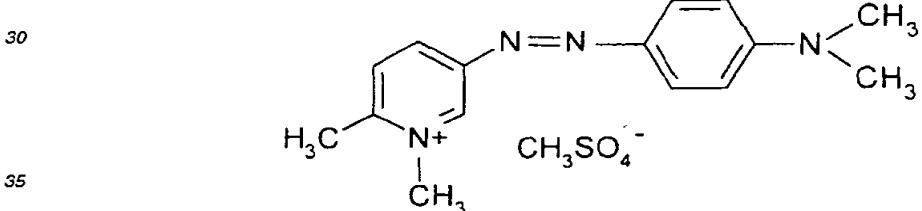
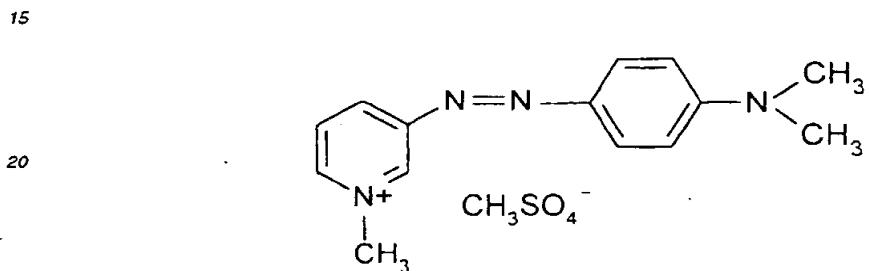
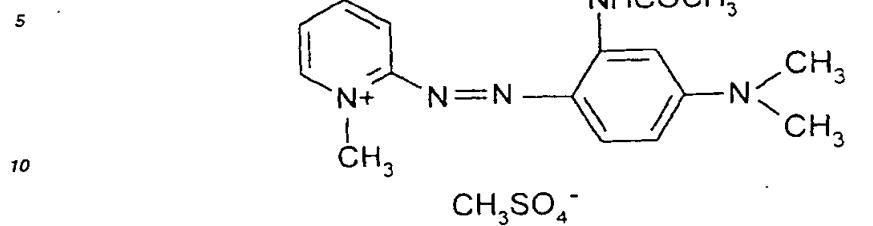
40

45

50

(I)₃₃(I)₃₄(I)₃₅

55



5

10

15

20

25

30

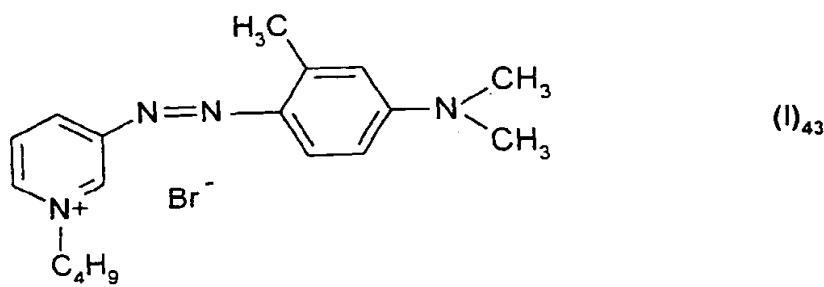
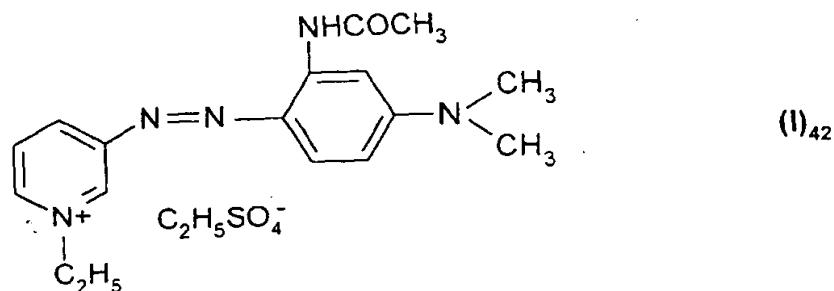
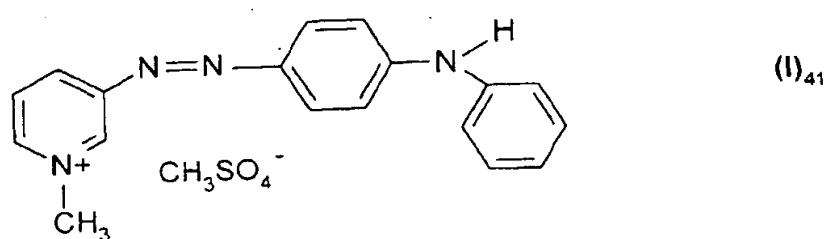
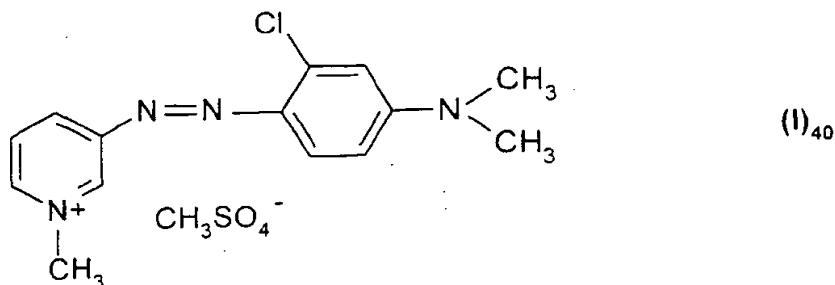
35

40

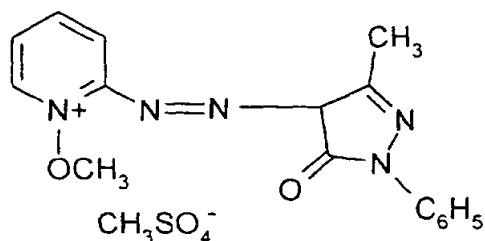
45

50

55

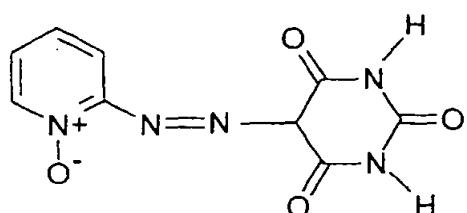


5

(I)₄₄

10

15

(I)₄₅

20

25

30

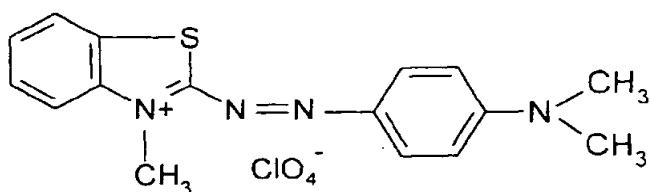
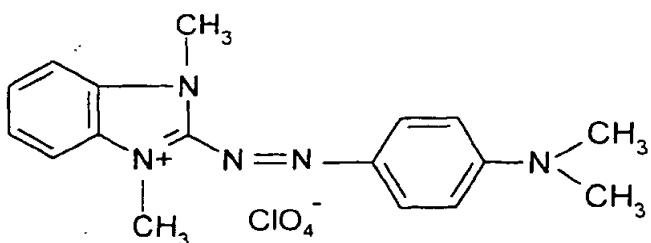
35

40

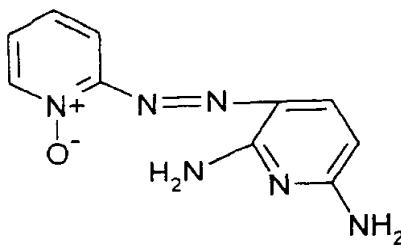
45

50

55

(I)₄₆(I)₄₇

5

(I)₄₈

10

15

20

25

30

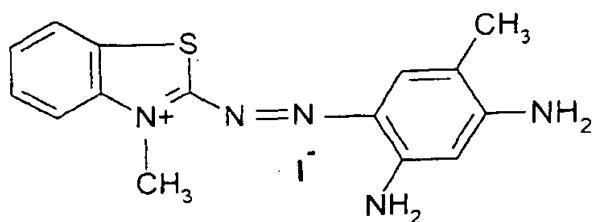
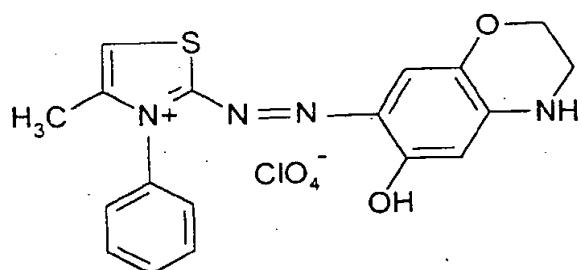
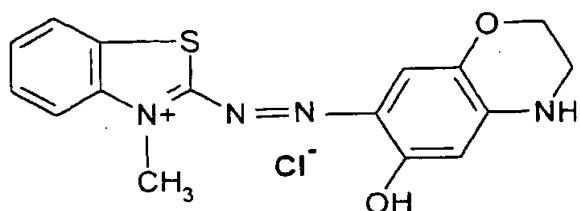
35

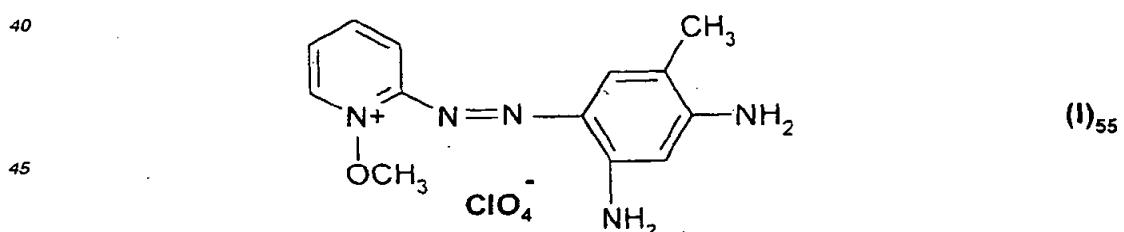
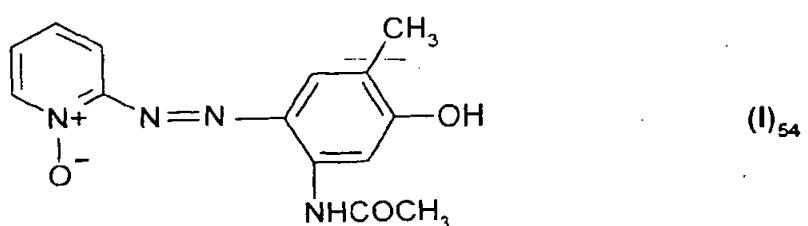
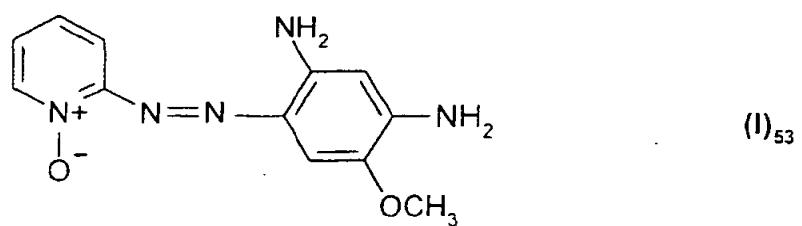
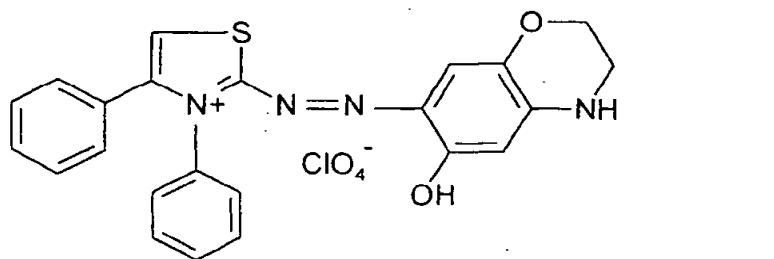
40

45

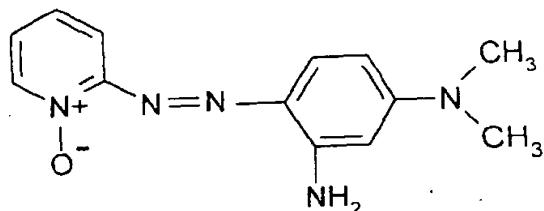
50

55

(I)₄₉(I)₅₀(I)₅₁

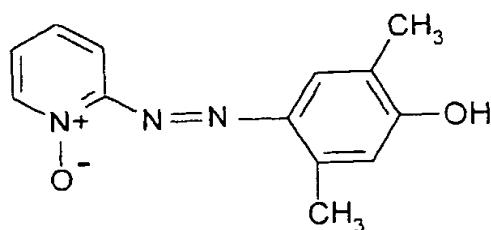


5

(I)₅₆

10

15

(I)₅₇

20

25

30

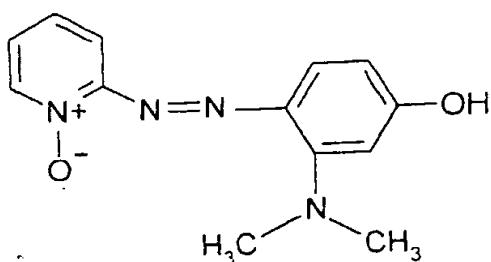
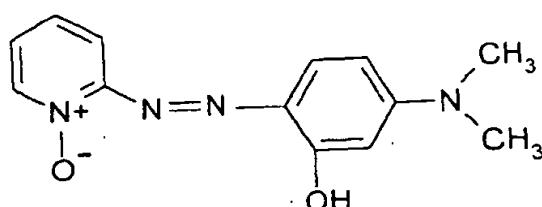
35

40

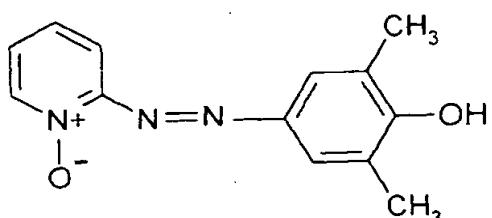
45

50

55

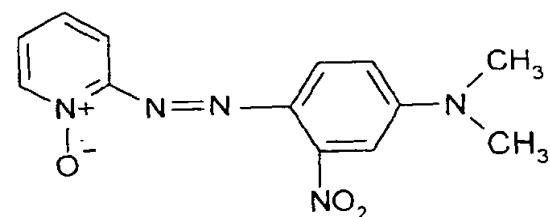
(I)₅₈(I)₅₉

5

(I)₆₀

10

15

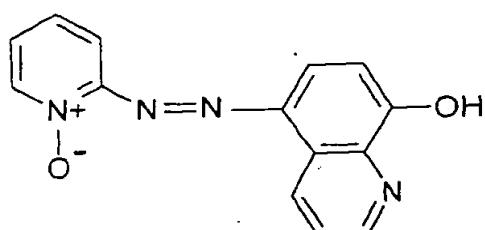
(I)₆₁

20

25

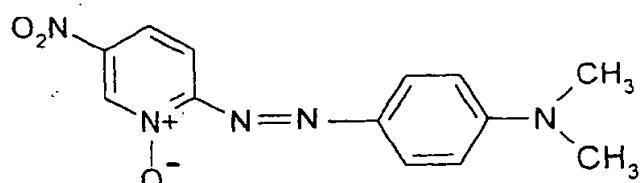
30

35

(I)₆₂

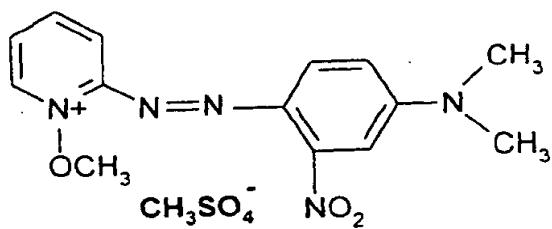
40

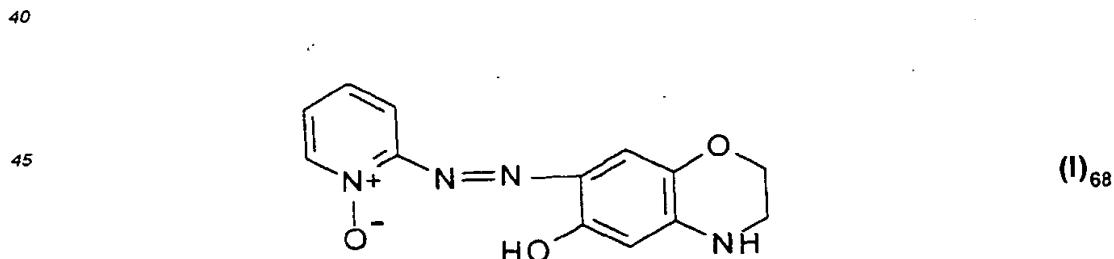
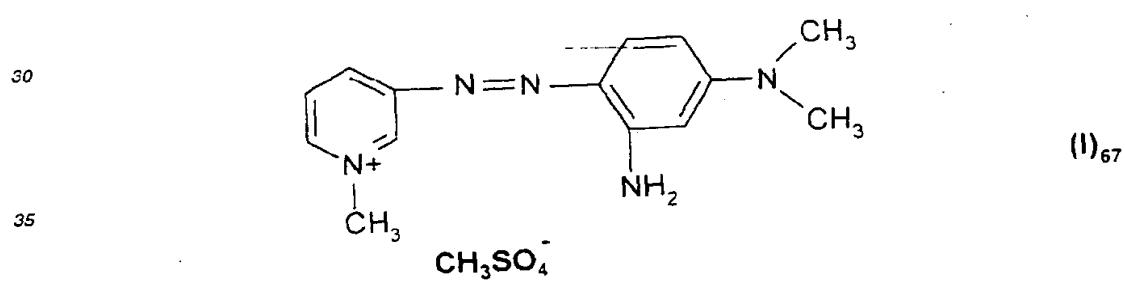
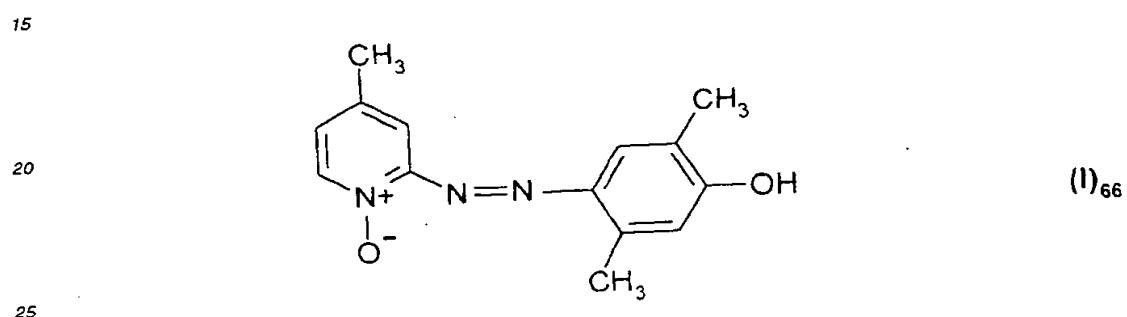
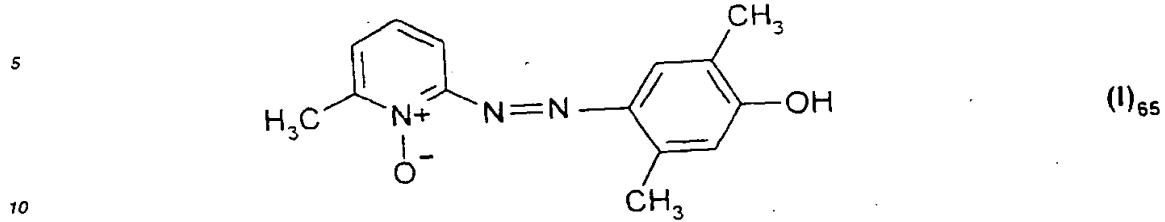
45

(I)₆₃

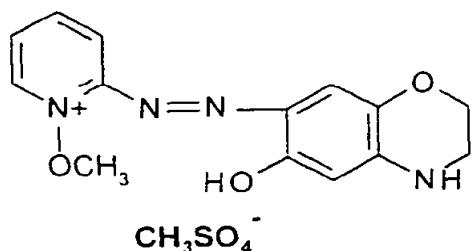
50

55

(I)₆₄



5



10

15

20

25

30

35

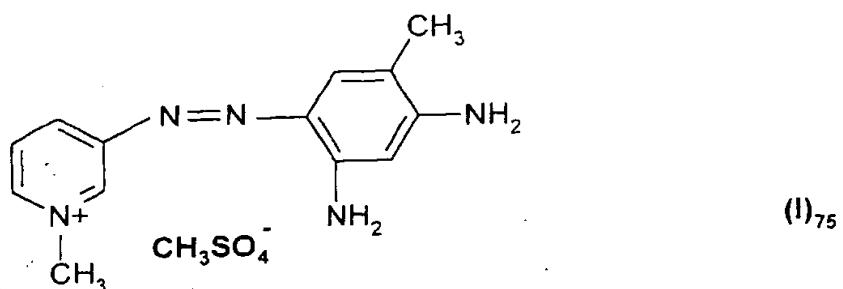
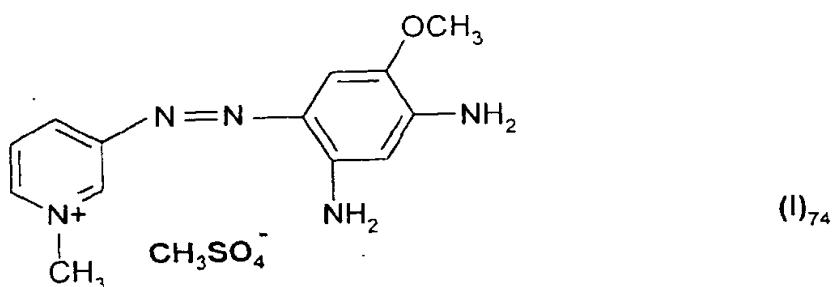
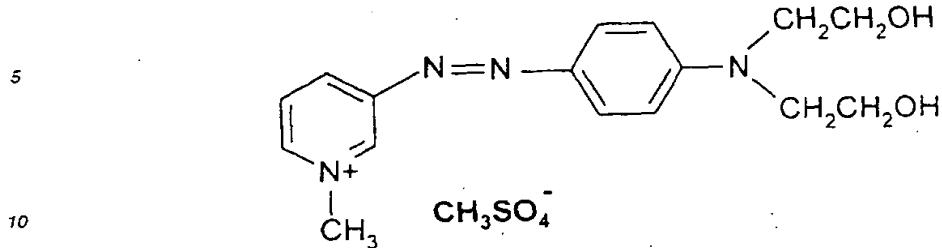
40

45

50

55

(I)₆₉(I)₇₀(I)₇₁(I)₇₂



5

(I)₇₆

10

15

20

25

(I)₇₇

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formule (I), représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formule (I), représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le polymère substantif est un homopolymère de chlorure de diméthylallylaminium.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le polymère substantif du type copolymère d'halogénure de diméthylallylaminium est un copolymère de chlorure de diméthylallylaminium et d'acide acrylique (80/20 en poids).
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type homopolymère et copolymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium sont choisis parmi l'homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, le copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, le méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyl-diméthylacétylammonium.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères substantifs représentent de 0,01 à 10 % en poids du poids total de la composition.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les polymères substantifs représentent de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un

pH compris entre 2 et 11, et de préférence entre 5 et 10.

5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la teinture d'oxydation et qu'elle contient une ou plusieurs bases d'oxydation choisie parmi les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

10 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

25 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

30 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

35 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la teinture d'oxydation ou la teinture directe éclaircissante et qu'elle renferme au moins un agent oxydant.

40 20. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 19, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

45 21. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 19, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, sans rinçage final.

50 22. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A1) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique de formule (I) tel que défini dans les revendications 1 à 5 et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition (B1) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A1) ou la composition (B1) contenant le polymère substantif tel que défini dans les revendications 6 à 10.

55 23. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A2) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique de formule (I) tel que défini dans les revendications 1 à 5 et, d'autre part, une composition (B2) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A2) ou la composition (B2) contenant le polymère substantif tel que défini dans les revendications 6 à 10.

24. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme la composition (A1) ou (A2) telle que définie à la revendication 22 ou 23 et un second compartiment renferme la composition (B1) ou (B2) telle que définie à la revendication 22 ou 23.



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 960 617 A3

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(88) Date de publication A3:
08.03.2000 Bulletin 2000/10

(51) Int Cl.7: A61K 7/13

(43) Date de publication A2:
01.12.1999 Bulletin 1999/48

(21) Numéro de dépôt: 99400978.5

(22) Date de dépôt: 21.04.1999

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 25.05.1998 FR 9806549

(71) Demandeur: L'OREAL
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• Lang, Gérard
95390 Saint Prix (FR)
• Cotteret, Jean
78480 Verneuil/Seine (FR)

(74) Mandataire: Miszputen, Laurent
L'OREAL-DPI
6 rue Bertrand Sincholle
92585 Clichy Cédex (FR)

(54) Composition de teinture pour fibres kératiniques avec un colorant direct cationique et un polymère substantif

(57) L'invention concerne une composition de teinture pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique de formule donnée, et qui

est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier.

L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture la mettant en oeuvre.

EP 0 960 617 A3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0978

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS									
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)						
X	US 3 985 499 A (G. LANG ET AL.) 12 octobre 1976 (1976-10-12) * revendication 1; exemple 0 *	1-25	A61K7/13						
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)									
A61K									
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Lieu de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 34%;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>17 janvier 2000</td> <td>Glikman, J-F</td> </tr> </table> <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antécédent technologique O : divulgence non écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>				Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	LA HAYE	17 janvier 2000	Glikman, J-F
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur							
LA HAYE	17 janvier 2000	Glikman, J-F							

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 0978

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

17-01-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3985499 A	12-10-1976	LU 70835 A BE 784359 A CA 1021324 A CA 1020463 A CH 560539 A DE 2227214 A FR 2140205 A GB 1360562 A IT 982408 B LU 63287 A US 3869454 A US 4151162 A LU 64565 A BE 832887 A CA 1051875 A CH 581997 A DE 2538363 A FR 2282860 A GB 1491930 A IT 1050599 B	19-08-1976 04-12-1972 22-11-1977 08-11-1977 15-04-1975 14-12-1972 12-01-1973 17-07-1974 21-10-1974 22-01-1973 04-03-1975 24-04-1979 16-07-1973 01-03-1976 03-04-1979 30-11-1976 13-05-1976 26-03-1976 16-11-1977 20-03-1981

THIS PAGE BLANK (USPTO)